

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年12 月16 日 (16.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/109839 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 10/40, 5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 Osaka (JP).
4/02, 4/04, 4/38, 4/64, 4/66
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007691 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 地藤 大造 (JITO, Dalzo) [JP/JP]; 〒6520047 兵庫県神戸市兵庫区下沢通 6-1-2 9-5 0 8 Hyogo (JP). 田村 宜之 (TAMURA, Noriyuki) [JP/JP]; 〒6530851 兵庫県神戸市長田区五位ノ池町 3-5-2 1-2 0 2 Hyogo (JP). 銚谷 伸宏 (SAKITANI, Nobuhiro) [JP/JP]; 〒6512109 兵庫県神戸市西区前開南町 2-4-2-2 0 6 Hyogo (JP). 南 博之 (MINAMI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒7710200 徳島県板野郡松茂町笹木野字山下 3 1-1-4 0 0 3 Tokushima (JP). 八木 弘雅 (YAGI, Hiromasa) [JP/JP]; 〒6620837 兵庫県西宮市広田町 1 1-3 6-3 0 3 Hyogo (JP). 神野 丸男 (KAMINO, Maruo) [JP/JP]; 〒7710200 徳島県板野郡松茂町笹木野字山下 3 1-1-3 0 0 5 Tokushima (JP). 佐山 勝信 (SAYAMA, Katsunobu) [JP/JP]; 〒6512109 兵庫県神戸市西区前開南町 2-1 2-1 5-6 0 5 Hyogo
- (22) 国際出願日: 2004 年6 月3 日 (03.06.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-163692 2003 年6 月9 日 (09.06.2003) JP
特願 2003-432477 2003 年12 月26 日 (26.12.2003) JP
特願2004-080919 2004 年3 月19 日 (19.03.2004) JP
特願2004-132741 2004 年4 月28 日 (28.04.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: リチウム二次電池及びその製造方法



(57) Abstract: A lithium secondary battery comprising a negative electrode composed of a collector on which an amorphous silicon thin film or an amorphous thin film mainly containing silicon is deposited, a positive electrode, and a nonaqueous electrolyte is characterized in that carbon dioxide is dissolved in the nonaqueous electrolyte.

[続葉有]



(JP). 加藤 善雄 (KATO, Yoshio) [JP/JP]; 〒6512109 兵庫県神戸市西区前開南町 2-1 2-1 5-5 0 1 Hyogo (JP). 松田 茂樹 (MATSUTA, Shigeki) [JP/JP]; 〒6512275 兵庫県神戸市西区榎野台 1-1 8-1 4 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 目次 誠, 外 (METSUGI, Makoto et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町 1 丁目 6 番 5 号 西村ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: シリコン非結晶薄膜またはシリコンを主成分とする非結晶薄膜を集電体上に堆積した負極と、正極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、非水電解質に二酸化炭素を溶解させたことを特徴としている。

明 細 書

リチウム二次電池及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、高出力及び高エネルギー密度の新型二次電池の1つとして、非水電解液を用い、リチウムイオンを正極と負極との間で移動させて充放電を行うリチウム二次電池が利用されている。

[0003] このようなリチウム二次電池用負極として、リチウムと合金化する材料を負極活物質として用いたものが検討されている。リチウムと合金化する材料としては、例えばシリコンが検討されている。しかしながら、シリコン等のリチウムと合金化する材料は、リチウムを吸蔵・放出する際に、活物質の体積が膨張・収縮するため、充放電に伴い活物質が微粉化したり、活物質が集電体から脱離する。このため、電極内の集電性が低下し、充放電サイクル特性が悪くなるという問題があった。

[0004] 本出願人は、シリコンを活物質とし、良好な充放電サイクル特性を示すリチウム二次電池用電極として、スパッタリング法、化学気相堆積法(CVD法)、及び蒸着法などの薄膜形成方法により、集電体上にシリコンの非結晶薄膜を形成した電極を提案している(特許文献1)。また、シリコンにコバルトなどの他の元素を添加したリチウム二次電池用電極を提案している(特許文献2)。一方、炭素材料または金属リチウムなどを負極活物質としたリチウム二次電池においては、非水電解質に二酸化炭素を溶解させることが提案されている(例えば、特許文献3〜13)。

特許文献1:国際公開第01/29913号パンフレット

特許文献2:国際公開第02/071512号パンフレット

特許文献3:米国特許第4853304号明細書

特許文献4:特開平6-150975号公報

特許文献5:特開平6-124700号公報

特許文献6:特開平7-176323号公報

特許文献7:特開平7-249431号公報

特許文献8:特開平8-64246号公報

特許文献9:特開平9-63649号公報

特許文献10:特開平10-40958号公報

特許文献11:特開2001-307771号公報

特許文献12:特開2002-329502号公報

特許文献13:特開2003-86243号公報

発明の開示

- [0005] シリコン非結晶薄膜を負極活物質として用いた本出願人が提案している上記リチウム二次電池は、充放電容量が大きく、サイクル特性に優れる電池であるが、充放電の繰り返しにより活物質層が多孔質化し、活物質層の厚みが増加するという問題があった。
- [0006] 本発明の目的は、シリコン非結晶薄膜またはシリコンを主成分とする非結晶薄膜を集電体上に堆積させた負極を用いたリチウム二次電池であって、充放電容量が大きく、サイクル特性に優れ、充放電による活物質層の多孔質化を抑制することができ、充放電後の活物質層の厚みの増加を少なくすることができるリチウム二次電池及びその製造方法を提供することにある。
- [0007] 本発明のリチウム二次電池は、シリコン非結晶薄膜またはシリコンを主成分とする非結晶薄膜を集電体上に堆積させた負極と、正極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池であり、非水電解質に二酸化炭素を溶解させたことを特徴としている。
- [0008] 本発明における非水電解質への二酸化炭素の溶解は、意図的に非水電解質に二酸化炭素を溶解させることを意味している。すなわち、通常のリチウム二次電池の製造工程において、不可避免的に非水電解質に溶解される二酸化炭素の溶解は含まれない。二酸化炭素は、一般に非水電解質の溶媒に溶解される。従って、溶質を溶解した非水電解質に二酸化炭素を溶解させてもよいし、予め二酸化炭素を溶解させた溶媒に溶質を溶解して非水電解質を調製してもよい。
- [0009] 非水電解質に二酸化炭素を溶解させることにより、充放電反応に伴って生じる活物質層の多孔質化を抑制することができる。従って、充放電による活物質層の厚みの

増加を少なくすることができ、リチウム二次電池の体積エネルギー密度を高めることができる。

[0010] シリコン非結晶薄膜またはシリコンを主成分とする非結晶薄膜を活物質として用いた電極においては、特許文献1に開示されているように、厚み方向に形成された切れ目により薄膜が柱状に分離された構造を有するものが、充放電サイクル特性に優れていることが知られている。柱状部分の周囲に形成された空隙により、充放電反応に伴う薄膜の体積の膨張・収縮の変化を吸収することができ、応力が発生するのを抑制して、薄膜が集電体から剥離するのを防止することができる。このような厚み方向の切れ目は、薄膜表面の凹凸の谷部を起点として形成される。

[0011] 本発明者らは、このような電極において、充放電反応を繰り返すと、柱状構造の薄膜の表面から内部に向かって、徐々に多孔質化が生じることを見出した。このような多孔質化により、薄膜の厚みが増加し、体積エネルギー密度が低下する。このような薄膜における多孔質化は、活物質であるシリコンの不可逆反応により、シリコンが変質することによって生じるものであると考えられる。

[0012] 本発明に従い、非水電解質に二酸化炭素を溶解させておくことにより、薄膜の多孔質化を抑制することができる。このため、薄膜の厚みの増加を少なくすることができ、体積エネルギー密度を高めることができる。非水電解質に二酸化炭素を溶解させておくことにより、薄膜の多孔質化を抑制できる理由の詳細は明らかでないが、おそらく、薄膜表面に、リチウムイオン伝導性の高い安定な膜が形成されるためであると思われる。

[0013] 本発明において、非水電解質に二酸化炭素を溶解させる量は、0.001重量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは0.01重量%以上であり、さらに好ましくは0.1重量%以上である。通常は、非水電解質に二酸化炭素を飽和するまで溶解させることが好ましい。ここで、二酸化炭素の溶解量には、不可避免的に非水電解質に溶解されている二酸化炭素は含まれない。すなわち、通常の製造工程で非水電解質中に溶解する二酸化炭素は含まれない。従って、上記二酸化炭素の溶解量は、例えば、二酸化炭素を溶解させた後の非水電解質の重量と、二酸化炭素を溶解させる前の非水電解質の重量を測定することにより求めることができる。具体的には、以下の式

により求めることができる。

- [0014] 非水電解質中の二酸化炭素の溶解量(重量%) = [(二酸化炭素を溶解させた後の非水電解質の重量) - (二酸化炭素を溶解させる前の非水電解質の重量)] / (二酸化炭素を溶解させた後の非水電解質の重量) × 100

本発明においては、シリコン非結晶薄膜、またはシリコンを主成分とする非結晶薄膜を集電体上に堆積させた負極が用いられる。本発明において、非結晶とは、非晶質及び結晶子サイズが100nm以下の微結晶を意味する。非晶質であるか否かの判定及び微結晶薄膜中の結晶子サイズの測定は、X線回折スペクトル中のピークの有無、及びピークの半値幅をScherrerの式に適用することによって行うことができる。上記の非結晶の定義から明らかなように、本発明における非結晶薄膜には、単結晶薄膜及び多結晶薄膜は含まれない。

- [0015] シリコンを主成分とする非結晶薄膜とは、シリコンを50原子%以上含む非結晶合金薄膜である。このような非結晶薄膜としては、シリコンと、コバルト、鉄、亜鉛、及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1種とを含む合金が例示される。具体的には、Si-Co合金薄膜、Si-Fe合金薄膜、Si-Zn合金薄膜、Si-Zr合金薄膜などが挙げられる。

- [0016] 本発明において、薄膜が堆積される集電体表面の算術平均粗さRaは、0.1 μm以上であることが好ましい。算術平均粗さRaは、日本工業規格(JIS B 0601-1994)に定められている。算術平均粗さRaは、例えば触針式表面粗さ計により測定することができる。このような大きな凹凸を有する集電体の上に薄膜を堆積させることにより、薄膜の表面に、集電体表面の凹凸に対応した凹凸を形成することができる。表面に大きな凹凸を有する非結晶薄膜を活物質として充放電を行うと、薄膜の膨張・収縮に伴う応力が薄膜の凹凸の谷部に集中して膜厚方向に切れ目が形成され、上述のように薄膜が柱状に分離される。この結果、充放電によって発生する応力が分散され、非結晶薄膜の可逆的な構造変化が容易になる。

- [0017] しかしながら、一方で薄膜が柱状に分離されることにより、薄膜と非水電解質との接触面積が飛躍的に増大する。上述のように、従来の電極においては、非水電解質と接触する薄膜の表面から活物質が変質し、薄膜が多孔質化することがわかっている

。本発明に従えば、このような多孔質化を抑制することができ、充放電サイクル特性を向上させることができるとともに、薄膜の厚みの増加を抑制して、電池における体積エネルギー密度を向上させることができる。

[0018] 集電体表面の算術平均粗さRaの上限値は、特に限定されるものではないが、集電体の厚みが10～100 μ mの範囲であることが好ましいので、集電体表面の算術平均粗さRaの上限値は実質的に10 μ m以下であることが好ましい。

[0019] 本発明においては、集電体として耐熱性銅合金箔を用いることが好ましい。ここで、耐熱性銅合金とは、200℃1時間の焼鈍後の引張強度が300MPa以上である銅合金を意味している。このような耐熱性銅合金としては、例えば、表1に挙げたものを使用することができる。

[0020] [表1]

(%は重量%)

名 称	組 成
錫入り銅	銅に錫を 0.05～0.2%， 燐を 0.04%以下添加
銀入り銅	銅に銀を 0.08～0.25%添加
ジルコニウム銅 (実施例で使用)	銅にジルコニウムを 0.02～0.2%添加
クロム銅	銅にクロムを 0.4～1.2%添加
チタン銅	銅にチタンを 1.0～4.0%添加
ベリリウム銅	銅にベリリウムを 0.4～2.2%と少量のコバルト、ニッケル及び鉄を添加
鉄入り銅	銅に鉄を 0.1～2.6%， 燐を 0.01～0.3%添加
高力黄銅	銅 55.0～60.5%の黄銅にアルミニウム 2.0%以下， マンガン 3.0%以下， 鉄 1.5%以下を添加
錫入り黄銅	銅 80.0～95.0%， 錫 1.5～3.5%， 残り亜鉛からなる
燐青銅	銅を主成分として， 錫 3.5～9.0%， 燐 0.03～0.35%を含む
アルミニウム青銅	銅 77.0～92.5%， アルミニウム 6.0～12.0%， 鉄 1.5～6.0%， ニッケル 7.0%以下， マンガン 2.0%以下を含む
白銅	銅を主成分として， ニッケル 9.0～33.0%， 鉄 0.40～2.3%， マンガン 0.20～2.5%， 亜鉛 1.0%以下を含む
コルソン合金	銅にニッケル 3%， シリコン 0.65%， マグネシウム 0.15%を含む
Cr・Zr銅合金	銅にクロム 0.2%， ジルコニウム 0.1%， 亜鉛 0.2%を含む

[0021] 本発明における負極の作製においては、集電体上に薄膜を形成する際の温度変

化によって、集電体の機械的強度が低下し、電池を作製する際の加工が困難になる場合がある。集電体として、耐熱性銅合金箔を用いることにより、温度変化による機械的強度の低下を防止することができ、十分な導電性を確保することができる。

[0022] 上述のように、本発明において用いる集電体は、その表面に大きな凹凸を有することが好ましい。このため、耐熱性銅合金箔の算術平均粗さRaが十分に大きくない場合には、その箔表面に電解銅または電解銅合金を設けることにより、その表面に大きな凹凸を設けてもよい。電解銅層及び電解銅合金層は、電解法により形成することができる。

[0023] 本発明の製造方法は、上記本発明のリチウム二次電池を製造することができる方法である。具体的には、負極と、正極と、非水電解質とを含むリチウム二次電池を製造する方法であり、シリコン非結晶薄膜またはシリコンを主成分とする非結晶薄膜を集電体上に堆積させて負極を作製する工程と、非水電解質に二酸化炭素を溶解させる工程と、負極、正極、及び非水電解質を用いてリチウム二次電池を組み立てる工程とを備えることを特徴としている。

[0024] 非水電解質に二酸化炭素を溶解させる方法としては、非水電解質に二酸化炭素を接触させることにより二酸化炭素を溶解させる方法が挙げられる。このような方法としては、非水電解質に気体状の二酸化炭素を吹き込む方法が挙げられる。この方法により、効率的に容易に二酸化炭素を溶解した非水電解質を得ることができる。その他の方法としては、二酸化炭素中で非水電解質を攪拌する方法、高圧の二酸化炭素を非水電解質に接触させるなどの方法が挙げられる。また、二酸化炭素を発生する物質を非水電解質に添加することにより、非水電解質に二酸化炭素を溶解させてもよい。二酸化炭素を発生する物質としては、例えば、重炭酸塩及び炭酸塩などが挙げられる。また、ドライアイスなどを用いてもよい。

[0025] また、二酸化炭素を溶解させた非水電解質を用いて、リチウム二次電池を製造する際、非水電解質中における二酸化炭素の溶解量が安定して制御されていることが好ましい。このため、二酸化炭素を含む雰囲気下でリチウム二次電池を組み立てることが好ましい。例えば、二酸化炭素を溶解させた非水電解質を電池内に注入する工程、及びその後の工程を二酸化炭素を含む雰囲気下で行うことが好ましい。また、二酸

化炭素を溶解させた非水電解質を電池内に注入した後に、高圧の二酸化炭素雰囲気下にさらすことによって、二酸化炭素の溶解量を安定させることが好ましい。二酸化炭素の飽和溶解量は、非水電解質の温度によって変化するため、製造工程においては、できるだけリチウム二次電池の温度が変化しないように制御されていることが好ましい。

[0026] 本発明の製造方法において、負極は、シリコン非結晶薄膜またはシリコンを主成分とする非結晶薄膜を集電体上に堆積させて作製される。非結晶薄膜を堆積して形成する方法としては、気相から原料を供給して非結晶薄膜を堆積させる方法が好ましく用いられる。この方法によれば、集電体表面の凹凸に対してほぼ均一に非結晶薄膜が堆積されるため、非結晶薄膜の表面に、集電体表面の凹凸形状に対応した凹凸を形成することができる。気相から原料を供給して非結晶薄膜を堆積させる方法としては、例えば、スパッタリング法、化学気相堆積法、及び蒸着法などが挙げられる。特に実用面を考慮すると、蒸着法により非結晶薄膜を堆積させることが好ましい。蒸着法は、他の方法に比べて、成膜速度が速く、電極を製造する上で優れている。

[0027] また、本発明のリチウム二次電池において、負極の単位体積あたりの放電容量は、 $0.7(\text{mAh}/\text{cm}^2 \mu\text{m})$ 以下であることが好ましい。このような放電容量の負極は、例えば、蒸着法により非結晶薄膜を堆積させることにより作製することができる。単位体積あたりの放電容量は、単位面積あたりの放電容量を、非結晶薄膜の厚みで割ることにより算出することができる。単位体積あたりの放電容量は、その吸蔵・放出するリチウム量とほぼ等しくなるため、単位体積あたりの放電容量が小さいと、活物質の単位体積あたりの体積変化が小さく、良好なサイクル特性が得られるものと考えられる。

[0028] 本発明のリチウム二次電池に用いる非水電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、上記環状カーボネートと1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。上記ビニレンカーボネートなどの不飽和炭素結合を有する環状カーボネートが溶媒として含有される場合には、環状カ

ーボネート(不飽和炭素結合を有する環状カーボネートを除く)と鎖状カーボネートの合計に対する重量比率で0.1〜10%含有されることが好ましい。不飽和炭素結合を有する環状カーボネー

トの他の例としては、ビニルエチレンカーボネートが挙げられる。

[0029] また、非水電解質の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO})_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO})_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO})_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiB}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。特に、 LiXF_y (式中、XはP、As、Sb、B、Bi、Al、Ga、またはInであり、XがP、AsまたはSbのときyは6であり、XがBi、Al、Ga、またはInのときyは4である)、リチウムペルフルオロアルキルスルホン酸イミド $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO})_2(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO})_2$ (式中、m及びnはそれぞれ独立して1〜4の整数である)またはリチウムペルフルオロアルキルスルホン酸メチド $\text{LiN}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO})_2(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO})_2(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO})_2$ (式中、p、q及びrはそれぞれ独立して1〜4の整数である)などの溶質が好ましく用いられる。これらの中でも、 LiPF_6 が特に好ましく用いられる。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶質としてのリチウム化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

[0030] また、本発明においては、非水電解液中に、フッ素含有化合物または LiClO_4 が含まれていることが好ましい。このようなフッ素含有化合物としては、上記の溶質として用いることができる LiXF_y (式中、XはP、As、Sb、B、Bi、Al、Ga、またはInであり、XがP、AsまたはSbのときyは6であり、XがBi、Al、Ga、またはInのときyは4である)、 $\text{LiN}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO})_2(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO})_2(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO})_2$ (式中、p、q及びrはそれぞれ独立して1〜4の整数である)、及びフッ素含有ホウ酸リチウム誘導体などが挙げられる。フッ素含有ホウ酸リチウム誘導体としては、例えば、 $\text{LiBF}_2(\text{O})_x$ が挙げられる。

[0031] 本発明のリチウム二次電池の正極材料としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも

、リチウムを電気化学的に挿入、脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

- [0032] 本発明によれば、充放電容量が大きく、サイクル特性に優れ、充放電による活物質層の多孔質化を抑制することができ、充放電後の活物質層の厚みの増加を少なくすることができるリチウム二次電池とすることができる。

図面の簡単な説明

- [0033] [図1]図1は本発明に従うリチウム二次電池A1の負極の断面のFIB-SIM像を示す図である。
- [図2]図2は比較電池B2の負極の断面のFIB-SIM像を示す図である。
- [図3]図3は負極のTOF-SIMSによる表面分析結果(正イオン)を示す図である。
- [図4]図4は負極のTOF-SIMSによる表面分析結果(負イオン)を示す図である。
- [図5]図5は本発明に従う実施例において用いたスパッタリング装置を示す模式図である。
- [図6]図6は本発明に従う実施例において作製したリチウム二次電池を示す斜視図である。
- [図7]図7は本発明に従う実施例において作製したリチウム二次電池を示す断面模式図である。
- [図8]図8は本発明に従う実施例において用いた2源スパッタリング装置を示す模式図である。
- [図9]図9は本発明に従う実施例において用いた電子ビーム蒸着装置を示す模式図である。
- [図10]図10は本発明に従う実施例におけるリチウム二次電池のサイクル特性と放電容量との関係を示す図である。
- [図11]図11は本発明に従う実施例において作製した三極式ビーカーセルを示す模式図である。
- [図12]図12は本発明に従うリチウム二次電池A1の負極薄膜表面近傍のTEM像を示す図である。
- [図13]図13は比較電池B1の負極薄膜表面近傍のTEM像を示す図である。

[図14]図14は本発明に従うリチウム二次電池A1の負極薄膜表面近傍の酸素濃度を示す図である。

[図15]図15は比較電池B1の負極薄膜表面近傍の酸素濃度を示す図である。

[図16]図16は本発明に従うリチウム二次電池A1の負極薄膜表面近傍のSi濃度及び酸化Si濃度を示す図である。

[図17]図17は比較電池B1の負極薄膜表面近傍のSi濃度及び酸化Si濃度を示す図である。

符号の説明

- [0034]
- 1…チャンバー
 - 2…基板ホルダー
 - 3…Siスパッタ源
 - 4…DCパルス電源
 - 5…プラズマ
 - 6…ガス導入口
 - 7…ガス排気口
 - 8…Coスパッタ源
 - 9…RF電源
 - 10…外装体
 - 10a…封口部
 - 11…負極集電体
 - 12…シリコン薄膜
 - 13…正極集電体
 - 14…正極活物質層
 - 15…セパレータ
 - 16…非水電解質
 - 17…負極タブ
 - 18…正極タブ
 - 21…電子ビーム蒸着装置

- 22…チャンバー
- 23…蒸着源
- 24…回転ドラム
- 25…輻射熱遮蔽板
- 26…シャッター
- 27…真空排気装置
- 32…集電体
- 43…ビーカーセル
- 44…作用極
- 45…容器
- 46…対極
- 47…参照極
- 48…非水電解液

発明を実施するための最良の形態

[0035] 以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

[0036] (実験1)

〔負極の作製〕

ジルコニウム銅合金(ジルコニウム含有量0.015〜0.03重量%)からなる耐熱性銅合金圧延箔の表面に、電解法により銅を析出させることにより表面を粗面化した耐熱性銅合金箔(算術平均粗さ $Ra0.25\mu m$ 、厚み $31\mu m$)を集電体として用いた。この集電体の上に、図5に示すスパッタリング装置を用いて非結晶シリコン薄膜を堆積させた。

[0037] 図5に示すように、チャンバー1内に回転可能な円筒状の基板ホルダー2が設けられており、この基板ホルダー2の表面に集電体を取り付けた。また、チャンバー1内にはSiスパッタ源3が設けられており、Siスパッタ源3にDCパルス電源4が接続されている。また、チャンバー1内には、Arガスを導入するためのガス導入口6が設けられて

おり、チャンバー1内を排気するための排気口7が設けられている。

- [0038] 排気口7から真空排気することにより、チャンバー内を 1×10^{-4} Paまで排気した後、Arガスをガス導入口6からチャンバー1内に導入してガス圧力を安定させ、ガス圧力が安定した状態で、Siスパッタ源3にDCパルス電源4から直流パルスを印加し、プラズマ5を発生させて、基板ホルダー2の表面に取り付けた集電体上に、非結晶シリコン薄膜を堆積させた。具体的な薄膜堆積条件は、表2に示す通りである。

- [0039] [表2]

直流パルス周波数	100kHz
直流パルス幅	1856ns
直流パルス電力	2000W
アルゴン流量	60sccm
ガス圧力	$2 \sim 2.5 \times 10^{-1}$ Pa
堆積時間	146 分
膜厚	5 μ m

- [0040] 薄膜を厚み5 μ mとなるまで堆積させた後、集電体を基板ホルダー2から取り外し、薄膜と集電体を共に2.5cm \times 2.5cmの大きさに切り取り、これに負極タブを取り付けて、負極を作製した。

- [0041] [正極の作製]

LiCoO₂ 粉末90重量部、及び導電剤としての人造黒鉛粉末5重量部を、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン5重量部を含む5重量%のN-メチルピロリドン水溶液に混合し、正極合剤スラリーとした。このスラリーをドクターブレード法により、正極集電体であるアルミニウム箔(厚み18 μ m)の2cm \times 2cmの領域の上に塗布した後乾燥し、正極活物質層を形成した。正極活物質層を塗布しなかったアルミニウム箔の領域の上に正極タブを取り付け、正極を作製した。

- [0042] [非水電解質の作製]

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを3:7の体積比で混合した溶媒に、LiPF₆を1モル/リットルとなるように溶解した液を調製し、これを非水電解質b1とした。

- [0043] この非水電解質b1にビニレンカーボネートを20重量%添加し、非水電解質b2とした。

- [0044] 非水電解質b1に25℃の温度で30分間二酸化炭素を吹き込み、二酸化炭素を飽

和量となるまで溶解させ、これを非水電解質a1とした。二酸化炭素を溶解させる前の重量と、二酸化炭素を溶解させた後の重量を測定し、二酸化炭素の溶解量を求めたところ、0.37重量%であった。

[0045] 非水電解質a1、b1及びb2は、以下の通りである。

非水電解質a1:CO₂を溶解させた非水電解質

非水電解質b1:CO₂を溶解させていない非水電解質

非水電解質b2:ビニレンカーボネート(VC)を20重量%添加した非水電解質

[0046] [電池の作製]

上記の負極、正極、及び非水電解質を用いて、リチウム二次電池を作製した。図6は、作製したリチウム二次電池を示す斜視図である。図7は、作製したリチウム二次電池を示す断面模式図である。図7に示すように、アルミラミネートフィルムからなる外装体10内に、正極及び負極が挿入されている。負極集電体11の上には負極活物質としてのシリコン薄膜12が設けられており、正極集電体13の上には正極活物質層14が設けられている。シリコン薄膜12と正極活物質層14は、セパレータ15を介して対向するように配置されている。外装体10内には、非水電解質16が注入されている。外装体10の端部は溶着により封口されており、封口部10aが形成されている。負極集電体11に取り付けられた負極タブ17は、この封口部10aを通り外部に取り出されている。なお、図

7には示されていないが、正極集電体13に取り付けられた正極タブ18も、同様に封口部10aを通り外部に取り出されている。

[0047] 非水電解質a1を用いて作製した電池を、電池A1とした。非水電解質b1を用いて作製した電池を、電池B1とした。非水電解質b2を用いて作製した電池を、電池B2とした。なお、リチウム二次電池A1は、高純度の二酸化炭素ガスの雰囲気中で作製した。

[0048] [充放電サイクル試験]

上記のようにして作製したリチウム二次電池A1、B1及びB2について、充放電サイクル試験を行った。充放電の条件は、25℃において、充電電流13mAで充電終止電圧4.2Vとなるまで充電した後、放電電流13mAで放電終止電圧2.75Vとなるま

で放電し、これを1サイクルの充放電とした。各電池について、最大放電容量、100サイクル目及び200サイクル目における放電容量及び容量維持率を表3に示す。なお、最大放電容量は、全てのサイクルの中で最大であった放電容量であり、容量維持率は、この最大放電容量を100%としたものである。

[0049] [表3]

電池	最大放電容量 (mAh)	100 サイクル目		200 サイクル目	
		放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)	放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
A1	11.17	9.89	88.5	8.66	77.5
B1	12.17	2.14	17.6	0.58	4.8
B2	11.42	8.41	73.6	5.33	46.7

[0050] 表3に示すように、本発明に従い、非水電解質中に二酸化炭素を溶解させた電池A1は、非水電解質に二酸化炭素を溶解させていない電池B1に比べ、飛躍的に容量維持率が向上していることがわかる。また、本発明に従う電池A1は、非水電解質にビニレンカーボネートを添加した電池B2に比べても、容量維持率が大幅に向上していることがわかる。

[0051] 200サイクルの充放電後の各電池を分解し、負極を取り出して、各負極の断面をSEM(走査型電子顕微鏡)により観察し、非結晶シリコン薄膜の厚みを測定した。非結晶シリコン薄膜の厚みを表4に示す。また、200サイクルまでの放電容量を積算した積算放電容量を表4に示す。積算放電容量は、非結晶シリコン薄膜へのリチウムの吸蔵放出反応量にほぼ比例するため、非結晶シリコン薄膜の厚みを増加させる多孔質化反応の進行に深く関係していると考えられる。

[0052] [表4]

電池	積算放電容量 (mAh)	非結晶シリコン薄膜層厚み (μm)
A1	1949	25
B1	851	22
B2	1657	42

[0053] 表4に示す結果から明らかなように、本発明に従う電池A1の非結晶シリコン薄膜は、電池B1に比べ積算放電容量が飛躍的に大きくなっているにもかかわらず、その厚

みがほとんど増加していないことがわかる。ビニレンカーボネートを添加した電池B2においては、積算放電容量が電池B1に比べ高くなっているが、非晶質シリコン薄膜の厚みが大幅に増加している。炭素系負極を用いたリチウム二次電池においては、非水電解質にビニレンカーボネートを添加することにより、負極の表面に被膜が形成されてサイクル特性が向上するという報告もなされているが、この比較例で明らかなように、ビニレンカーボネートの添加は、シリコン薄膜の厚みの増加を実質的に抑制することができない。これに対し、本発明に従い二酸化炭素を溶解した非水電解質を用いたリチウム二次電池においては、非結晶薄膜の厚みの増加を抑制できることがわかる。

[0054] [FIB-SIM観察]

電池A1を上記と同様に200サイクル充放電したもの、及び電池B2を上記と同様に100サイクル充放電したものを分解して負極を取り出し、それぞれの負極の断面を、FIB-SIMで観察した。FIB-SIM観察とは、収束イオンビーム(FIB)で断面が露出するように加工し、この断面を走査イオン顕微鏡(SIM)で観察することを意味している。

[0055] なお、SIMでは、断面に対して上方45度の角度から観察している。

[0056] 図1及び図2にSIM像を示す。

[0057] 図1は、電池A1の負極を示しており、図2は、電池B2の負極を示している。図2から明らかなように、ビニレンカーボネートを添加し、薄膜の厚みが増加した負極においては、薄膜の柱状部分の表面が白く変質しており、この部分が多孔質化していることがわかる。薄膜上方の薄膜内部の部分では変質していない黒い部分が若干認められるが、集電体に近い部分ではほとんどの部分が白くなっており、多孔質化の度合いが集電体に近い部分で著しいことがわかる。

[0058] これに対し、図1に示すように、本発明に従い二酸化炭素を溶解した非水電解質を用いた電池の負極においては、多孔質化された白い部分が少ないことがわかる。特に、集電体に近い部分において、多孔質化がほとんど生じていないことがわかる。

[0059] [TEM観察]

電池A1を上記と同様の充放電条件で50サイクル充放電したもの、及び電池B2を

上記と同様の充放電条件で30サイクル充放電したものをそれぞれアルゴン雰囲気中で分解して負極を取り出した。

[0060] 取り出したそれぞれの負極を薄片形状に加工し、負極薄膜の柱状構造の先端付近を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した。図12は、電池A1の負極のTEM像であり、図13は、電池B1の負極のTEM像である。図12及び図13において、色の濃い領域及び色の淡い領域を含む黒い領域全体は負極薄膜の断面を示しており、その上端すなわち黒い領域と白い領域の境界は、負極薄膜の最表面であり、非水電解質との接触面である。図12及び図13から明らかなように、負極薄膜の表面近傍には、色の濃い領域が観察される。この色の濃い領域は、電池A1においては約50nmであり、電池B1においては約150nmである。従って、本発明に従う電池A1の負極は、色の濃い領域が電池B1よりも薄くなっている。

[0061] この電池A1及びB1の負極薄膜表面を、エネルギー分散X線分光法(EDX)で分析した。図14は、電池A1の負極薄膜表面近傍の酸素濃度を示しており、図15は、電池B1の負極薄膜表面近傍の酸素濃度を示している。図14及び図15において、深さ0nmの位置は、色の濃い領域と色の薄い領域の境界を示している。図14及び図15から明らかなように、電池A1の負極は、電池B1の負極より酸素濃度の高い領域の厚みが薄くなっている。

[0062] 次に、電池A1及びB1の負極について、負極表面近傍をAr(アルゴン)イオンでエッチングし、X線光電子分光法により薄膜表面の深さ方向の組成の分析を行った。図16は、電池A1の負極薄膜表面近傍のSi濃度及び酸化Si濃度を示す図である。図17は、電池B1の負極薄膜表面近傍のSi濃度及び酸化Si濃度を示す図である。図16及び図17から明らかなように、電池A1の負極表面近傍は、電池B1の負極表面近傍に比べ、酸化Siが多量に存在する領域が薄くなっており、Siの酸化反応が抑制されていることが分かる。

[0063] 以上の結果から、非水電解質に二酸化炭素を溶解させることにより、充放電時に生じるシリコンの酸化が抑制されていることが分かる。電池B1においては、シリコンの酸化が著しく進行しており、これによってシリコン薄膜が多孔質化し、その体積が膨張しているものと思われる。本発明に従い、非水電解質に二酸化炭素を溶解させることに

より、このようなシリコンの酸化を抑制することができ、シリコン薄膜内部における多孔質化を抑制できるものと思われる。

[0064] 以上のことから、本発明に従い非水電解質に二酸化炭素を溶解させることにより、薄膜における多孔質化を抑制することができ、これによって非結晶シリコン薄膜の厚みの増加が抑制されたものと考えられる。

[0065] [TOF-SIMS観察]

初期充電後の電池A1、電池B1及び電池B2について、TOF-SIMS（飛行時間型二次イオン質量分析）により、負極の表面分析を行った。図3は正イオンのTOF-SIMSスペクトルであり、図4は負イオンのTOF-SIMSスペクトルである。図3及び図4において、「 $\text{LiPF}_6 + \text{CO}_2$ 」は、本発明の電池Aのスペクトルを示しており、「 LiPF_6 」は電池B1のスペクトルを示しており、「 $\text{LiPF}_6 + \text{VC20wt\%}$ 」は電池B2のスペクトルを示している。

[0066] 図3及び図4から明らかなように、本発明に従う電池A1における負極の表面は、電池B1及び電池B2のものに比べ、Siイオン及びSiを含むイオンが大幅に減少し、 Li_2F^+ イオンが増加していることがわかる。このことから、本発明に従い、二酸化炭素を溶解させた非水電解質を用いることにより、薄膜の表面におけるSiの濃度が大幅に減少していることがわかる。これは、活物質である薄膜の表面にSiを含まない被膜が形成されたことによるものと思われる。この被膜は、リチウムイオン伝導性に優れた安定な被膜であり、このような被膜が薄膜表面に形成されることにより、リチウムイオンが薄膜に吸蔵・放出される充放電の過程において、薄膜の変質化を抑制し、薄膜が多孔質化するのを抑制することができるものと思われる。

[0067] また、電池B1及び電池B2の負極においては、活物質であるSiを含む被膜が形成されているものと思われる。また、このような被膜の生成が、活物質表面における多孔質化の原因になっているものと推測される。本発明によれば、このような被膜が形成されないため、活物質の多孔質化が抑制されているものと思われる。

[0068] （参考実験）

〔炭素負極の作製〕

増粘剤であるカルボキシメチルセルロースを水に溶かした水溶液中に、負極活物

質として人造黒鉛と、結着剤としてのスチレンーブタジエンゴムとを、活物質と結着剤と増粘剤の重量比が95:3:2の比率になるようにして加えた後に混練して、負極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としての銅箔上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることで、負極を作製した。

[0069] 〔正極の作製〕

LiCoO₂ 粉末90重量部、及び導電剤としての人造黒鉛粉末5重量部を、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン5重量部を含む5重量%のN-メチルピロリドン水溶液に混合し、正極合剤スラリーとした。このスラリーをドクターブレード法により、正極集電体であるアルミニウム箔に塗布した後乾燥し、正極活物質層を形成した。正極活物質を塗布しなかったアルミニウム箔の領域の上に集電タブを取り付け、正極を作製した。

[0070] 〔非水電解質の作製〕

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを3:7の体積比で混合した溶液に、LiPF₆ を1モル／リットルとなるように溶解した液を調製した。

[0071] この液にビニレンカーボネートを2重量%添加し、非水電解質c2とした。

[0072] 非水電解質c2に25℃の温度で30分間二酸化炭素を吹き込み、二酸化炭素の飽和量となるまで溶解させ、これを非水電解質c1とした。二酸化炭素の溶解量は、0.37重量%であった。

[0073] 非水電解質c1及びc2は、以下の通りである。

非水電解質c1:CO₂を溶解させた非水電解質

非水電解質c2:CO₂を溶解させていない非水電解質

[0074] 〔電池の作製〕

上記負極、正極、及び非水電解質を用いて、リチウム二次電池を作製した。

[0075] 上記の正極、及び負極の間に多孔質ポリエチレンからなるセパレータを挟んで巻回した電極群、及び上記非水電解質を、アルミニウムラミネートからなる外装体内に挿入し、正極集電タブ及び負極集電タブが外に出るように外装体の周囲をヒートシールして、電池を完成させた。

[0076] 作製した電池の仕様は、表5に示す通りである。

[0077] [表5]

厚み (mm)	3.6
幅 (mm)	35
高さ (mm)	62
設計容量 (mAh)	600
巻き数	9
負極活物質層厚み (μm)	53.5

[0078] 非水電解質c1を用いて作製した電池を電池C1とし、非水電解質c2を用いて作製した電池を電池C2とした。なお、電池C1は、高純度の二酸化炭素ガスの雰囲気中で作製した。

[0079] [充放電サイクル試験]

上記のようにして作製したリチウム二次電池C1及びC2について、充放電サイクル試験を行った。充放電の条件は、25℃において、電流値600mAで4.2Vまで定電流充電した後、30mAまで4.2Vで定電圧充電を行い、電流値600mAで2.75Vまで放電し、これを1サイクルの充放電とした。500サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で割った容量維持率を、表6に示す。また、表6には、500サイクル後の電池の厚みの増加量及びこの量から求めた電極一層当りの活物質の厚みの増加量を示す。

[0080] [表6]

電池	500 サイクル後 容量維持率 (%)	500 サイクル後 電池厚み増加 (μm)	電極一層当りの 活物質厚み増加 (μm)
C1	88.9	148	8
C2	88.2	150	8

[0081] 表6に示す結果から明らかなように、炭素材料を負極活物質とする場合には、非水電解質に二酸化炭素を溶解させることによるサイクル劣化の抑制及び電池厚み増加の抑制の効果は、ほとんど得られないことがわかる。

[0082] (実験2)

[負極a3の作製]

ジルコニウム銅(ジルコニウム含有量0.03重量%)からなる耐熱性銅合金圧延箔

の表面に、電解法により銅を析出させて表面を粗面化した耐熱性銅合金箔(算術平均粗さRa0.25 μ m、厚み26 μ m)を集電体として用いた。この集電体の上に、表7に示す条件で非晶質シリコン薄膜を堆積させた。ここでは、スパッタリング用の電流として直流パルスを供給しているが、直流や高周波でも同様の条件でスパッタリングが可能である。なお、表7において流量の単位であるsccmは、standard cubic centimeter per minutesである。

[0083] [表7]

直流パルス周波数	100kHz
直流パルス幅	1856ns
直流パルス電力	2000W
アルゴン流量	60sccm
ガス圧力	$2.0 \sim 2.5 \times 10^{-1}$ Pa
形成時間	146 分
膜厚	5 μ m

[0084] 得られた薄膜を、集電体と共に25mm×25mmの大きさに切り取り、負極a3とした。

[0085] [負極a4の作製]

負極a3で使用したものと同一集電体の上に、図8に示す2源スパッタリング装置を用いて、Siターゲット及びCoターゲットに、それぞれ直流パルス及び高周波を印加し、表8に示す条件で非晶質Si-Co合金薄膜を堆積させた。

[0086] 図8に示すスパッタリング装置においては、チャンバー1内に回転可能な円筒状の基板ホルダー2が設けられており、この基板ホルダー2の表面に集電体に取り付けられる。チャンバー1内には、Siスパッタ源3が設けられており、Siスパッタ源3にDCパルス電源4が接続されている。また、チャンバー1内には、Coスパッタ源8が設けられており、Coスパッタ源8にRF電源9が接続されている。チャンバー1内には、Arガスを導入するためのガス導入口6が設けられており、チャンバー1内を排気するための排気口7が設けられている。

[0087] チャンバー1内のガス圧力が安定した状態で、Siスパッタ源3にDCパルス電源4から直流パルスを印加すると共に、Coスパッタ源8にRF電源9から高周波を印加し、そ

れぞれプラズマ5を発生させて、基板ホルダー2の表面に取り付けられた集電体の上に、非晶質Si-Co合金薄膜を堆積させる。具体的な堆積条件は、表8に示す通りである。

[0088] [表8]

S i ターゲット	直流パルス周波数	100kHz
	直流パルス幅	1856ns
	直流パルス電力	2000W
C o ターゲット	高周波電力	400W
	高周波周波数	13.56MHz
アルゴン流量		50sccm
ガス圧力		$1.7 \sim 2.2 \times 10^{-1} \text{Pa}$
形成時間		172 分
膜厚		$6.5 \mu \text{m}$

[0089] 作製した合金薄膜について蛍光X線分光法でCo濃度を測定したところ、30重量%であることがわかった。また、X線回折の測定により、非晶質であることを確認した。

[0090] 得られたSi-Co薄膜を、集電体と共に25mm×25mmの大きさに切り取り、負極a4とした。

[0091] [負極a5の作製]

負極a3及びa4の作製において使用したのと同じ集電体の上に、2源スパッタリング装置を用いて、非晶質Si-Fe合金薄膜を堆積させた。2源スパッタリング装置としては、図8に示す装置において、Coスパッタ源に代えて、Feスパッタ源を備えた装置を用いた。この装置を用い、Siターゲット及びFeターゲットにそれぞれ直流パルス及び高周波を印加し、非晶質Si-Fe合金薄膜を堆積させた。具体的な堆積条件は、表9に示す通りである。

[0092] [表9]

S i ターゲット	直流パルス周波数	100kHz
	直流パルス幅	1856ns
	直流パルス電力	2000W
F e ターゲット	高周波電力	300W
	高周波周波数	13.56MHz
アルゴン流量		50sccm
ガス圧力		$1.7 \sim 2.2 \times 10^{-1} \text{Pa}$
形成時間		165 分
膜厚		$6.0 \mu \text{m}$

[0093] 作製した合金薄膜について蛍光X線分光法でFe濃度を測定したところ、17重量%であることがわかった。また、X線回折の測定により、非晶質であることを確認した。

[0094] 得られたSi-Fe薄膜を、集電体と共に25mm×25mmの大きさに切り取り、負極a5とした。

[0095] 【正極の作製】

出発原料として、 Li_2Co_3 及び CoCO_3 を用い、Li:Coの原子比が1:1となるように秤量して乳鉢で混合し、これを直径17mmの金型でプレスし、加圧成形した後、空気中において800℃で24時間焼成し、その後粉碎することにより、平均粒子径 $20 \mu \text{m}$ の正極活物質を得た。このようにして得た正極活物質と、導電剤としての炭素と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比で90:5:5となるように、N-メチル-2-ピロリドンに添加して混練し、正極スラリーを作製した。

[0096] 作製したスラリーを集電体としてのアルミニウム箔の上に塗布した後乾燥し、その後圧延ロールを用いて圧延した。得られたものを20mm×20mmに切り抜き、正極とした。

[0097] 【電池の作製】

上記の正極、及び負極a3、a4、及びa5を用いて実験1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。非水電解質としては、実験1において作製した非水電解質a1及びb1を用いた。

[0098] 負極a3、a4、及びa5を用い、非水電解質a1を用いたリチウム二次電池を、それぞれ電池A3、A4、及びA5とした。

[0099] 負極a3、a4、及びa5を用い、非水電解質b1を用いたリチウム二次電池を、それぞれ

れ電池B3、B4、及びB5とした。

[0100] 〔充放電サイクル試験〕

以上のようにして作製した電池A3～A5及びB3～B5について、実験1と同様にし
て充放電サイクル試験を行った。100サイクル目及び200サイクル目における放電容
量及び容量維持率を表10に示す。

[0101] 〔表10〕

電池	最大放電容量 (mAh)	100 サイクル目		200 サイクル目	
		放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)	放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
A3	11.17	9.89	88.5	8.66	77.5
A4	11.45	10.3	90.0	9.55	83.4
A5	12.30	10.8	87.9	9.96	80.8
B3	12.17	2.14	17.6	0.58	4.80
B4	12.0	5.32	44.3	1.06	8.86
B5	11.67	3.85	33.0	0.78	6.68

[0102] 表10に示す結果から明らかなように、負極活物質としてシリコンーコバルト合金及び
シリコンー鉄合金を用いた場合においても、本発明に従い非水電解質中に二酸化炭
素を溶解させた電池A4及びA5は、非水電解質に二酸化炭素を溶解させていない
電池B4及びB5に比べ、飛躍的に容量維持率が向上していることがわかる。

[0103] 200サイクル充放電後の電池A4及びB4を分解し、負極を取出して、各負極の断
面をSEM(走査型電子顕微鏡)により観察し、非結晶シリコン合金薄膜の厚みを測
定した。非結晶シリコン合金薄膜の厚みを表11に示す。また、200サイクルまでの放
電容量を積算した積算放電容量を表11に示す。

[0104] 〔表11〕

電池	積算放電容量 (mAh)	非結晶シリコン薄膜層厚み (μ m)
A4	1960	19
B4	1191	28

[0105] 表11に示す結果から明らかなように、本発明に従う電池A4の非結晶シリコンーコバ
ルト合金薄膜は、電池B4に比べ、積算放電容量が飛躍的に大きくなっているにもか
かわらず、その厚みが殆ど増加していないことがわかる。この厚み増加は、非結晶シ

リコン薄膜を用いた場合よりも小さく、二酸化炭素を用いる効果が大いことがわかる。

[0106] (実験3)

〔非水電解質a6の作製〕

二酸化炭素雰囲気中において、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を体積比3:7で混合した溶媒に、 LiClO_4 を1モル/リットル溶解した。この電解液に、二酸化炭素をバブリングすることにより、二酸化炭素を溶解させ、非水電解質a6を作製した。

[0107] 〔非水電解質b6の作製〕

アルゴン雰囲気中において、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を体積比3:7で混合した溶媒に、 LiClO_4 を1モル/リットル溶解し、非水電解質b6を作製した。

[0108] 〔非水電解質a7の作製〕

二酸化炭素雰囲気中において、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を体積比3:7で混合した溶媒に、フッ素含有ホウ酸リチウム誘導体である $\text{LiBF}_2(\text{O})_x$ (セントラル硝子社製)を1モル/リットル溶解した。この電解液に、二酸化炭素をバブリングすることにより、二酸化炭素を溶解させ、非水電解質a7を作製した。

[0109] 〔非水電解質b7の作製〕

アルゴン雰囲気中において、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を体積比3:7で混合した溶媒に、 $\text{LiBF}_2(\text{O})_x$ を1モル/リットル溶解し、非水電解質b7を作製した。

[0110] 〔電池の作製〕

実験2における正極及び負極a3を用い、非水電解質として、上記の非水電解質a6、a7、b6及びb7を用いる以外は、実験2と同様にして電池A6、A7、B6及びB7を作製した。

[0111] 〔充放電サイクル試験〕

上記のようにして作製したリチウム二次電池A6、A7、B6、及びB7について、実験1と同様にして充放電サイクル試験を行った。試験結果を表12に示す。また、表12

には、電池A3及びB3の結果も併せて示す。

[0112] [表12]

電池	最大放電容量 (mAh)	100 サイクル目		200 サイクル目	
		放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)	放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
A3	11.17	9.89	88.5	8.66	77.5
A6	12.45	8.78	70.5	6.18	49.6
A7	11.13	8.98	80.7	8.01	72.0
B3	12.17	2.14	17.6	0.58	4.80
B6	11.74	4.57	38.1	1.94	16.2
B7	12.01	8.78	73.1	4.42	36.8

[0113] 表12に示す結果から明らかなように、非水電解質中に、 LiPF_6 、 $\text{LiBF}_4(\text{O}_x)$ 及び LiClO_4 を含んだ場合において、本発明に従い非水電解質に二酸化炭素を溶解させた電池A3、A6及びA7は、非水電解質に二酸化炭素を溶解させていない電池B3、B6及びB7に比べ、それぞれ容量維持率が向上していることがわかる。特に、非水電解質中に、フッ素含有化合物が含まれている場合に、その差が著しくなっている。

[0114] (実験4)

[非水電解質a8～a10の作製]

実験1において作製した非水電解質a1(CO_2 を溶解させた非水電解質)及び非水電解質b1(CO_2 を溶解させていない非水電解質)を、表13に示すように、体積比0:100～100:0の範囲内で混合し、非水電解質a8～a10を作製した。

[0115] [表13]

二酸化炭素ガス溶解量 (重量%)	非水電解質	b1含有量 (体積%)	a1含有量 (体積%)
0.37	a1	0	100
0.185	a8	50	50
0.0925	a9	75	25
0.037	a10	90	10
0	b1	100	0

[0116] [電池の作製]

実験1における正極及び負極a1を用い、非水電解質として、上記の非水電解質a8

ーa10を用いる以外は、実験1と同様にして電池A8ーA10を作製した。

[0117] [充放電サイクル試験]

上記のようにして作製したリチウム二次電池A8ーA10について、実験1と同様にして充放電サイクル試験を行った。試験結果を表14に示す。表14には、電池A1及びB1の結果も併せて示す。

[0118] [表14]

電池	二酸化炭素ガス溶解量 (重量%)	最大放電容量 (mAh)	100 サイクル目	
			放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
A1	0.37	11.17	9.89	88.5
A8	0.185	12.5	9.67	77.4
A9	0.0925	12.3	5.85	47.6
A10	0.037	12.4	4.27	34.4
B1	0	12.2	2.14	17.6

[0119] 表14から明らかなように、二酸化炭素が溶解している非水電解質を用いた電池A1及びA8ーA10は、比較の電池B1に比べ、容量維持率が高くなっていることがわかる。また、二酸化炭素ガスの溶解量としては、0.01重量%以上が好ましく、0.1重量%以上がさらに好ましいことがわかる。

[0120] (実験5)

[非水電解質a11の作製]

二酸化炭素雰囲気中において、プロピレンカーボネート(PC)とジエチルカーボネート(DEC)を体積比3:7で混合した溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットルとなるように溶解した。この電解液に、二酸化炭素をバブリングすることにより、二酸化炭素の溶解量が飽和量となるように二酸化炭素を溶解させ、非水電解質a11を作製した。

[0121] 実験1と同様にして、非水電解質a11中の二酸化炭素溶解量を測定したところ、0.36重量%であった。

[0122] [非水電解質a12ーa14の作製]

二酸化炭素雰囲気中において、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を体積比3:7で混合した混合溶媒に、ビニレンカーボネート(VC)を、ECとDECの合計量に対し、1重量%、5重量%、及び10重量%となるように添加した。こ

れら3種類の各溶媒に、二酸化炭素雰囲気中において、 LiPF_6 を1モル／リットルとなるように溶解した。これらの電解液に、二酸化炭素をバブリングすることにより、二酸化炭素の溶解量が飽和量となるように二酸化炭素を溶解させ、非水電解質a12(VC 1重量%添加)、a13(VC5重量%添加)、及びa14(VC10重量%添加)を作製した。

[0123] 実験1と同様にして、非水電解質a12～a14における二酸化炭素溶解量を測定したところ、いずれも0.37重量%であった。

[0124] [電池の作製]

非水電解質として、上記の非水電解質a11～a14を用いる以外は、実験1と同様にして電池A11～A14を作製した。

[0125] [充放電サイクル試験]

上記のように作製したリチウム二次電池A11～A14について、実験1と同様にして充放電サイクル試験を行った。100サイクル目及び300サイクル目の放電容量並びに容量維持率を表15に示す。表15には、電池A1及びB1の結果も併せて示す。

[0126] [表15]

電池	溶媒	最大放電容量 (mAh)	100 サイクル目		300 サイクル目	
			放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)	放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
A1	EC/DEC (CO_2 有)	11.17	9.89	88.5	3.52	31.5
A11	PC/DEC (CO_2 有)	12.57	10.55	83.9	7.77	61.8
A12	EC/DEC/ VC-1 重量% (CO_2 有)	12.50	9.85	78.8	6.27	50.2
A13	EC/DEC/ VC-5 重量% (CO_2 有)	12.17	9.64	79.2	4.85	39.9
A14	EC/DEC/ VC-10 重量% (CO_2 有)	12.41	8.58	69.1	2.06	16.6
B1	EC/DEC (CO_2 無)	12.17	2.14	17.6	0.16	1.3

[0127] 表15に示すように、非水電解質の溶媒として、環状カーボネートであるエチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートと、鎖状カーボネートであるジエチルカーボ

ネートとの混合溶媒を用いることにより、二酸化炭素溶解による大幅な充放電サイクル特性の向上効果が得られることがわかる。

- [0128] また、電池A12〜A14の結果から、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に、ビニレンカーボネートを添加しても、良好な充放電サイクル特性が得られることがわかる。また、ビニレンカーボネートの含有量としては、ビニレンカーボネートを除く環状カーボネートと鎖状カーボネートの合計に対し、10重量%以下であることが好ましく、5重量%以下であることがさらに好ましく、特に好ましくは2重量%以下であることがわかる。

- [0129] (実験6)

[非水電解質a15〜a19の作製]

二酸化炭素雰囲気中において、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を以下に示す体積比で混合した溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットル溶解させ、この溶液に、二酸化炭素をバブリングすることにより、二酸化炭素の溶解量が飽和量となるように二酸化炭素を溶解させ、非水電解質a15〜a19を作製した。

- [0130] <非水電解質a15>

EC:DEC=0:10

<非水電解質a16>

EC:DEC=1:9

<非水電解質a17>

EC:DEC=2:8

<非水電解質a18>

EC:DEC=5:5

<非水電解質a19>

EC:DEC=7:3

- [0131] [非水電解質a20の作製]

二酸化炭素雰囲気中において、ブチレンカーボネート(BC)とジエチルカーボネート(DEC)を体積比1:9で混合した溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットル溶解させ、この溶液に、二酸化炭素をバブリングすることにより、二酸化炭素の溶解量が飽和量となる

ように二酸化炭素を溶解させ、非水電解質a20を作製した。

[0132] 〔非水電解質a21の作製〕

二酸化炭素雰囲気中において、ブチレンカーボネート(BC)とジエチルカーボネート(DEC)を体積比3:7で混合した溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットル溶解させ、この溶液に、二酸化炭素をバブリングすることにより、二酸化炭素の溶解量が飽和量となるように二酸化炭素を溶解させ、非水電解質a21を作製した。

[0133] 〔非水電解質a22の作製〕

二酸化炭素雰囲気中において、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)を体積比3:7で混合した溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットルとなるように溶解し、この溶液に、二酸化炭素をバブリングすることにより、二酸化炭素の溶解量が飽和量となるように二酸化炭素を溶解させ、非水電解質a22を作製した。

[0134] 〔非水電解質a23の作製〕

二酸化炭素雰囲気中において、エチレンカーボネート(EC)とメチルエチルカーボネート(MEC)を体積比3:7で混合した溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットルとなるように溶解し、この溶液に、二酸化炭素をバブリングすることにより、二酸化炭素の溶解量が飽和量となるように二酸化炭素を溶解させ、非水電解質a23を作製した。

[0135] 〔非水電解質a24の作製〕

二酸化炭素雰囲気中において、ジエチルカーボネート(DEC)に、DEC100重量部に対し5重量部となるビニレンカーボネート(VC)を添加し、この溶媒に LiPF_6 を1モル/リットル溶解し、この溶液に、二酸化炭素をバブリングすることにより、二酸化炭素の溶解量が飽和量となるように二酸化炭素を溶解させ、非水電解質a24を作製した。

[0136] 〔非水電解質a25の作製〕

二酸化炭素雰囲気中において、ジメチルカーボネート(DMC)に、DMC100重量部に対し5重量部となるビニレンカーボネート(VC)を添加し、この溶媒に LiPF_6 を1モル/リットル溶解し、この溶液に、二酸化炭素をバブリングすることにより、二酸化炭素の溶解量が飽和量となるように二酸化炭素を溶解させ、非水電解質a25を作製した。

[0137] 〔非水電解質a26の作製〕

二酸化炭素雰囲気中において、メチルエチルカーボネート(MEC)に、MEC100重量部に対し5重量部となるビニレンカーボネート(VC)を添加し、この溶媒に LiPF_6 を1モル／リットル溶解し、この溶液に、二酸化炭素をバブリングすることにより、二酸化炭素の溶解量が飽和量となるように二酸化炭素を溶解させ、非水電解質a26を作製した。

[0138] 〔電池の作製〕

非水電解質として、上記の非水電解質a15～a26を用いる以外は、実験1と同様にして電池A15～A26を作製した。

[0139] 〔充放電サイクル試験〕

上記のようにして作製したリチウム二次電池A15～A26について、充放電サイクル試験を行った。充放電サイクル試験の条件は、実験1と異なる条件で行った。すなわち、最初の3サイクルを9.1mAで4.2～2.75Vの範囲で定電流充放電を行い、これを予備サイクルとした。その次のサイクルを1サイクル目とし、1サイクル目及びそれ以降のサイクルを、9.1mAで4.2Vまで定電流・定電圧充電(カット電流0.45mA)で充電し、2.75Vまで定電流放電した。200サイクル目の容量維持率を、以下の式により算出した。

$$[0140] \quad \text{容量維持率(\%)} = (\text{200サイクル目の放電容量}) / (\text{1サイクル目の放電容量}) \times 100$$

測定結果を表16～表18に示す。なお、表16には、電池A1の結果も併せて示す。

[0141] 〔表16〕

電池	溶媒	200 サイクル目 容量維持率(%)
A15	EC : DEC = 0 : 10	77
A16	EC : DEC = 1 : 9	76
A17	EC : DEC = 2 : 8	70
A1	EC : DEC = 3 : 7	66
A18	EC : DEC = 5 : 5	69
A19	EC : DEC = 7 : 3	68

[0142] 表16に示すように、エチレンカーボネートの含有量が少ない場合(0.1～20体積

%)と比較的多い範囲(50〜70体積%)において、サイクル特性が若干高くなること
がわかる。

[0143] 鎖状カーボネートであるジエチルカーボネートの含有量が多い範囲において、良好なサイクル特性が得られる理由としては、以下に示すように、ジエチルカーボネートの混合割合が増えると、溶媒中に溶解する二酸化炭素の含有量が増えるためであると考えられる。

[0144] ECとDECの混合溶媒における二酸化炭素の飽和溶解量

<EC:DEC=1:9>0.42重量%

<EC:DEC=3:7>0.37重量%

<EC:DEC=5:5>0.32重量%

<EC:DEC=7:3>0.29重量%

[0145] [表17]

電池	溶媒	200 サイクル目 容量維持率(%)
A20	BC : DEC = 1 : 9	74
A21	BC : DEC = 3 : 7	68
A22	EC : DMC = 3 : 7	70
A23	EC : MEC = 3 : 7	72

[0146] 表17に示すように、環状カーボネートとして、ブチレンカーボネート(BC)を用いた場合にも、良好なサイクル特性が得られている。また、鎖状カーボネートとして、ジメチルカーボネート(DMC)及びメチルエチルカーボネート(MEC)を用いた場合にも、良好なサイクル特性が得られている。

[0147] [表18]

電池	溶媒	200 サイクル目 容量維持率(%)
A24	DEC/VC-5 重量%	70
A25	DMC/VC-5 重量%	82
A26	MEC/VC-5 重量%	70

[0148] 表18に示すように、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、及びメチルエチルカーボネート(MEC)にそれぞれビニレンカーボネート(VC)を添

加した場合にも、良好なサイクル特性が得られていることがわかる。

[0149] (実験7)

[負極の作製]

ジルコニウム銅合金(ジルコニウム含有量0.03重量%)からなる耐熱性銅合金圧延箔の表面に、電解法により銅を析出させて表面を粗面化した耐熱性銅合金箔(算術平均粗さRa0.25 μ m、厚み31 μ m)を集電体として用いた。この集電体の上に、図9に示す電子ビーム蒸着装置を用いて非結晶シリコン薄膜を堆積させた。

[0150] 図9に示すように、電子ビーム蒸着装置21は、チャンバー22と、蒸着源23と、回転ドラム24と、輻射熱遮蔽板25と、シャッター26と、真空排気装置27とを備えている。チャンバー22内は、輻射熱遮蔽板25によって、蒸着源設置室22aと、回転ドラム設置室22bに仕切られている。蒸着源設置室22aには、蒸着源23が設置されている。蒸着源23は、電子銃28と、るつぼ29と、ハースライナ30と、蒸着材料31とから構成されている。電子銃28は、電子ビームを照射して加熱することにより、蒸着材料31を蒸発させる機能を有している。るつぼ29内には、カーボン製のハースライナ30を介して蒸着材料31が収容されている。回転ドラム設置室22bには、蒸着源23の上方の位置に、回転ドラム24が設けられている。回転ドラム24は、所定の方向に回転するように構成されており、その内部に循環水を通すことにより、水冷することができるよう構成されている。回転ドラム24の外周面には、集電体32が取り付けられている。輻射熱遮蔽板25は、ステンレス製であり、蒸着源23から発生する輻射熱が集電体32に伝達されるのを抑制するために設けられている。この輻射熱遮蔽板25の中央には、開口部25aが形成されている。この開口部25aを開閉するためシャッター26が設けられている。シャッター26には、ステンレス製の遮蔽板26aが取り付けられており、この遮蔽板26aを開口部25aに位置させることにより、開口部25aを完全に覆い遮蔽することができる。

[0151] 上述のように、図9に示す電子ビーム蒸着装置を用いて集電体の上に非結晶シリコン薄膜を堆積させた。チャンバー内を 1×10^{-4} Paまで真空排気した後、シャッターを閉じた状態で電子ビームを10分間照射しながら蒸着材料を加熱溶解して蒸着材料内のガス抜きを行った。このとき、同時に蒸着材料からの輻射熱によって、るつぼ、ハ

ースライナ、チャンバーの内壁、輻射熱遮蔽板、及びシャッターを加熱することにより、それらに吸収・吸着していた酸素・水分などの不純物を放出させた。一旦電子ビームの照射を停止し放置することにより冷却させた。その間も真空排気装置を用いて継続して排気を行った。

- [0152] 十分に冷却した後、表19に示す薄膜堆積条件で、集電体の上に非結晶シリコン薄膜を堆積した。薄膜を堆積する際、シャッターは蒸着材料が完全に熔融した後に開放状態にした。

- [0153] [表19]

蒸着材料	シリコン（純度99.999%）
集電体	粗面化耐熱性銅合金（ジルコニウム銅合金）圧延箔
電子ビーム電力	4.7 kW
堆積時間	15分
Si膜厚	6 μm

- [0154] 得られた薄膜を集電体とともに、2.5cm×2.5cmの大きさに切り取り、これに負極タブを取り付けて負極a27とした。

- [0155] [電池の作製]

上記負極a27と、実験1におけるCO₂を溶解させた非水電解質a1を用いる以外は、実験1と同様にして電池A27を作製した。

- [0156] 上記負極a27と、実験1におけるCO₂を溶解させていない非水電解質b1を用いる以外は、実験1と同様にして電池B8を作製した。

- [0157] 上記負極a27と、実験1におけるビニレンカーボネート(VC)を20重量%添加した非水電解質b2を用いる以外は、実験1と同様にして電池B9を作製した。

- [0158] [充放電サイクル試験]

上記のようにして作製したリチウム二次電池A27、B8及びB9並びに実験1における電池A1について、実験1と同様にして充放電サイクル試験を行った。100サイクル目、200サイクル目及び300サイクル目の放電容量並びに容量維持率を表20に示す。また、各電池におけるサイクル数と放電容量との関係を図10に示す。なお、電池B8及びB9については、200サイクルで試験を中止した。電池A27及びA1については300サイクルまで試験を行った。

[0159] [表20]

電池	最大 放電容量 (mAh)	100 サイクル目		200 サイクル目		300 サイクル目	
		放電 容量 (mAh)	容量 維持率 (%)	放電 容量 (mAh)	容量 維持率 (%)	放電 容量 (mAh)	容量 維持率 (%)
A27	11.38	9.54	83.8	8.46	74.3	7.51	66.0
A1	11.17	9.89	88.5	8.66	77.5	3.52	31.5
B8	11.26	3.64	32.3	0.59	5.2	実験中止	
B9	9.62	7.70	83.9	3.6	37.4	実験中止	

[0160] 表20及び図10から明らかなように、本発明に従う電池A27及びA1は、良好な充放電サイクル特性を示している。電池A27と電池A1の比較から明らかなように、蒸着法により薄膜を形成した電池A27の方が、より良好な充放電サイクル特性を示している。

[0161] 表21に、各電池のサイクル試験における放電容量の総和量である積算放電容量と、マイクロメーターで測定した電極厚みの充放電サイクル前後の変化量を示した。

[0162] [表21]

電池	積算放電容量 (mAh)	サイクル前後での電極厚み変化 (μm)
A27	2.711	+12
A1	2.586	+21
B8	0.945	+57
B9	1.437	+45

[0163] 表21から明らかなように、本発明に従う電池A27及びA1においては、積算放電容量が高く、また電極厚みの増加も抑制されていることがわかる。電池A27と電池A1の比較から明らかなように、蒸着法で薄膜を形成した電池A27の方が、積算放電容量が高く、電極厚みの変化量を少ないことがわかる。積算放電容量は、300サイクルの間に吸蔵・放出されたリチウム量にほぼ比例することから、電池A27は電池A1よりも多くのリチウムを吸蔵・放出したにもかかわらず、薄膜内部の多孔質化による電極の厚み増加が抑制されている。

[0164] [三極式ビーカーセルの作製]

負極a27及び負極a1(電池A1における負極)を用いて、図11に示す三極式ビーカーセルを作製した。負極a27または負極a1を作用極44として、容器45内に設置し

た。リチウム金属を成形して作製した対極46及び参照極47を容器45内に設置し、容器45内に非水電解液48を注入することにより、ビーカーセル43を作製した。なお、非水電解液48としては、実験1におけるCO₂を溶解していない非水電解液b1を用いた。

[0165] このようにして作製したビーカーセルを用いて充放電サイクル試験を行った。4mAの定電流を用いて、参照極47を基準電位とする作用極44の電位が0Vになるまで充電を行った後、作用極44の電位が2.0Vになるまで放電を行った。これを1サイクルの充放電として10サイクル目まで充放電を行った。この10サイクル中の最大放電容量を電極面積で割ったものを単位面積あたりの最大放電容量とし、この最大放電容量を膜厚で割ったものを単位体積あたりの最大放電容量とした。電極a27及び電極a1についての単位面積あたりの最大放電容量及び単位体積あたりの最大放電容量を表22に示す。

[0166] [表22]

電極	三極式セルで測定した単位面積あたりの最大放電容量 (mAh/cm ²)	単位面積あたり最大放電容量/膜厚 (単位体積あたりの最大放電容量) (mAh/cm ² μm)
a 2 7 (電子ビーム蒸着法)	3. 8 1	0. 6 3
a 1 (スパッタリング法)	3. 8 2	0. 7 6

[0167] 表22に示す結果から明らかなように、電子ビーム蒸着法で作製した薄膜からなる電極a27は、スパッタリング法で作製した薄膜からなる電極a1よりも放電容量が小さくなっている。従って、単位体積あたりに吸蔵・放出するリチウム量が少ないことになり、リチウム吸蔵・放出による体積変化が小さいものと考えられる。このため、表21に示すようにサイクル前後での電極厚みの変化が小さくなっているものと思われる。

[0168] また、サイクル特性においても、体積変化が小さいため、非結晶シリコンの集電体からの脱落が抑制され、また表面に形成される安定な保護膜が破壊される可能性が少なくなるため、電極a27の方が電極a1に比べ良好なサイクル特性を示すものと思われる。従って、非水電解質に溶解させる二酸化炭素の効果を十分に発揮させるためには、活物質薄膜の単位体積あたりの最大放電容量を0.7mAh/cm²μm以下

にすることが好ましいことがわかる。

請求の範囲

- [1] シリコン非結晶薄膜またはシリコンを主成分とする非結晶薄膜を集電体上に堆積させた負極と、正極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、
前記非水電解質に二酸化炭素を溶解させたことを特徴とするリチウム二次電池。
- [2] 前記二酸化炭素の溶解量が0.001重量%以上であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [3] 前記二酸化炭素の溶解量が0.01重量%以上であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [4] 前記二酸化炭素の溶解量が0.1重量%以上であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。
- [5] 前記集電体表面の算術平均粗さRaが $0.1\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。
- [6] 前記集電体が耐熱性銅合金箔であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。
- [7] 前記集電体が、表面に電解銅層または電解銅合金層を設けた耐熱性銅合金箔であることを特徴とする請求項6に記載のリチウム二次電池。
- [8] シリコンを主成分とする前記非結晶薄膜に、コバルト及び鉄のうちの少なくとも一方が含まれていることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。
- [9] 前記非水電解質中に、フッ素含有化合物または LiClO_4 が含まれていることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。
- [10] 前記フッ素含有化合物が、 LiXF_y (式中、XはP、As、Sb、B、Bi、Al、Ga、またはInであり、XがP、AsまたはSbのときyは6であり、XがBi、Al、Ga、またはInのときyは4である)、 $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)_2(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ (式中、m及びnはそれぞれ独立して1～4の整数である)、またはフッ素含有ホウ酸リチウム誘導体であることを特徴とする請求項9に記載のリチウム二次電池。
- [11] 前記フッ素含有ホウ酸リチウム誘導体が、 $\text{LiBF}_2(\text{O}_x)$ であることを特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池。

- [12] 前記非水電解質に、環状カーボネート及び鎖状カーボネートが含まれていることを特徴とする請求項1〜11のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。
- [13] 前記非水電解質中の溶媒が、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒であることを特徴とする請求項1〜11のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。
- [14] 前記環状カーボネートとして、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートのうちの少なくとも一方が含まれていることを特徴とする請求項12または13に記載のリチウム二次電池。
- [15] 前記鎖状カーボネートとして、ジエチルカーボネートが含まれていることを特徴とする請求項12〜14のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。
- [16] 前記環状カーボネートとして、不飽和炭素結合を有する環状カーボネートと、それ以外の環状カーボネートとが含まれていることを特徴とする請求項12〜15のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。
- [17] 前記不飽和炭素結合を有する環状カーボネートが、ビニレンカーボネートであることを特徴とする請求項16に記載のリチウム二次電池。
- [18] 前記環状カーボネート(不飽和炭素結合を有する環状カーボネートを除く)の含有量が、環状カーボネート(不飽和炭素結合を有する環状カーボネートを除く)と鎖状カーボネートの合計に対する体積比率で70%以下であることを特徴とする請求項12〜17のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。
- [19] 前記環状カーボネート(不飽和炭素結合を有する環状カーボネートを除く)の含有量が、環状カーボネート(不飽和炭素結合を有する環状カーボネートを除く)と鎖状カーボネートの合計に対する体積比率で0.1〜20%であることを特徴とする請求項12〜17のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。
- [20] 前記環状カーボネート(不飽和炭素結合を有する環状カーボネートを除く)の含有量が、環状カーボネート(不飽和炭素結合を有する環状カーボネートを除く)と鎖状カーボネートの合計に対する体積比率で50〜70%であることを特徴とする請求項12〜17のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。
- [21] 前記不飽和炭素結合を有する環状カーボネートの含有量が、環状カーボネート(不飽和炭素結合を有する環状カーボネートを除く)と鎖状カーボネートの合計に対す

る重量比率で0.1～10%であることを特徴とする請求項16～20のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[22] 前記非結晶薄膜が、蒸着法により形成した薄膜であることを特徴とする請求項1～21のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

[23] 負極と、正極と、非水電解質とを含むリチウム二次電池を製造する方法であって、シリコン非結晶薄膜またはシリコンを主成分とする非結晶薄膜を集電体上に堆積させて前記負極を作製する工程と、
前記非水電解質に二酸化炭素を溶解させる工程と、
前記負極、前記正極、及び前記非水電解質を用いてリチウム二次電池を組み立てる工程とを備えることを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

[24] 前記非水電解質に二酸化炭素を溶解させる工程が、非水電解質に気体状の二酸化炭素を吹き込む工程を含むことを特徴とする請求項23に記載のリチウム二次電池の製造方法。

[25] 前記リチウム二次電池を組み立てる工程が、二酸化炭素を含む雰囲気下で前記リチウム二次電池を組み立てる工程を含むことを特徴とする請求項23または24に記載のリチウム二次電池の製造方法。

[26] 気相から原料を供給して前記非結晶薄膜を堆積させることを特徴とする請求項23～25のいずれか1項に記載のリチウム二次電池の製造方法。

[27] スパッタリング法、化学気相堆積法、または蒸着法により前記非結晶薄膜を堆積させることを特徴とする請求項26に記載のリチウム二次電池の製造方法。

[28] 蒸着法により前記非結晶薄膜を堆積させることを特徴とする請求項26に記載のリチウム二次電池の製造方法。

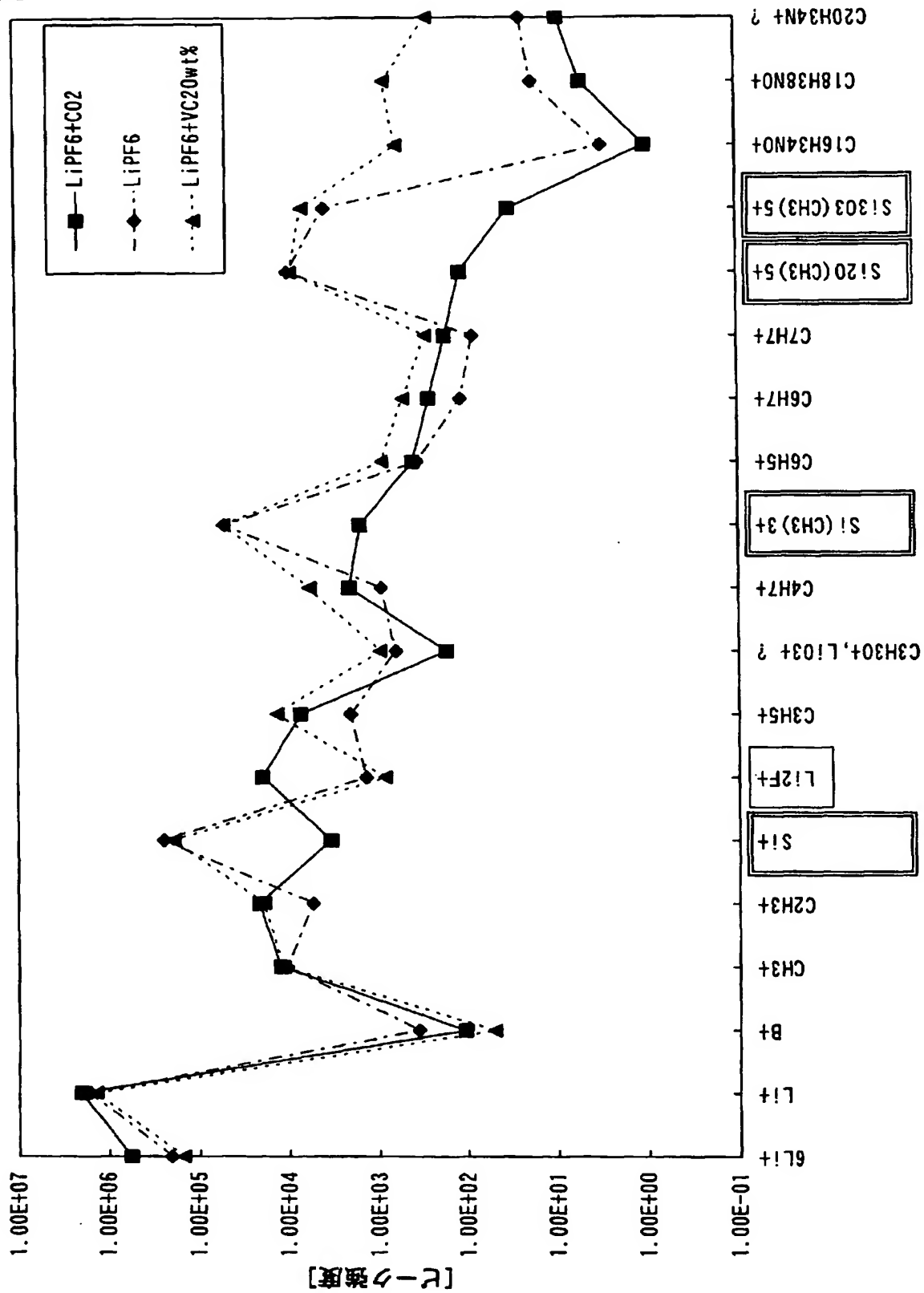
[図1]



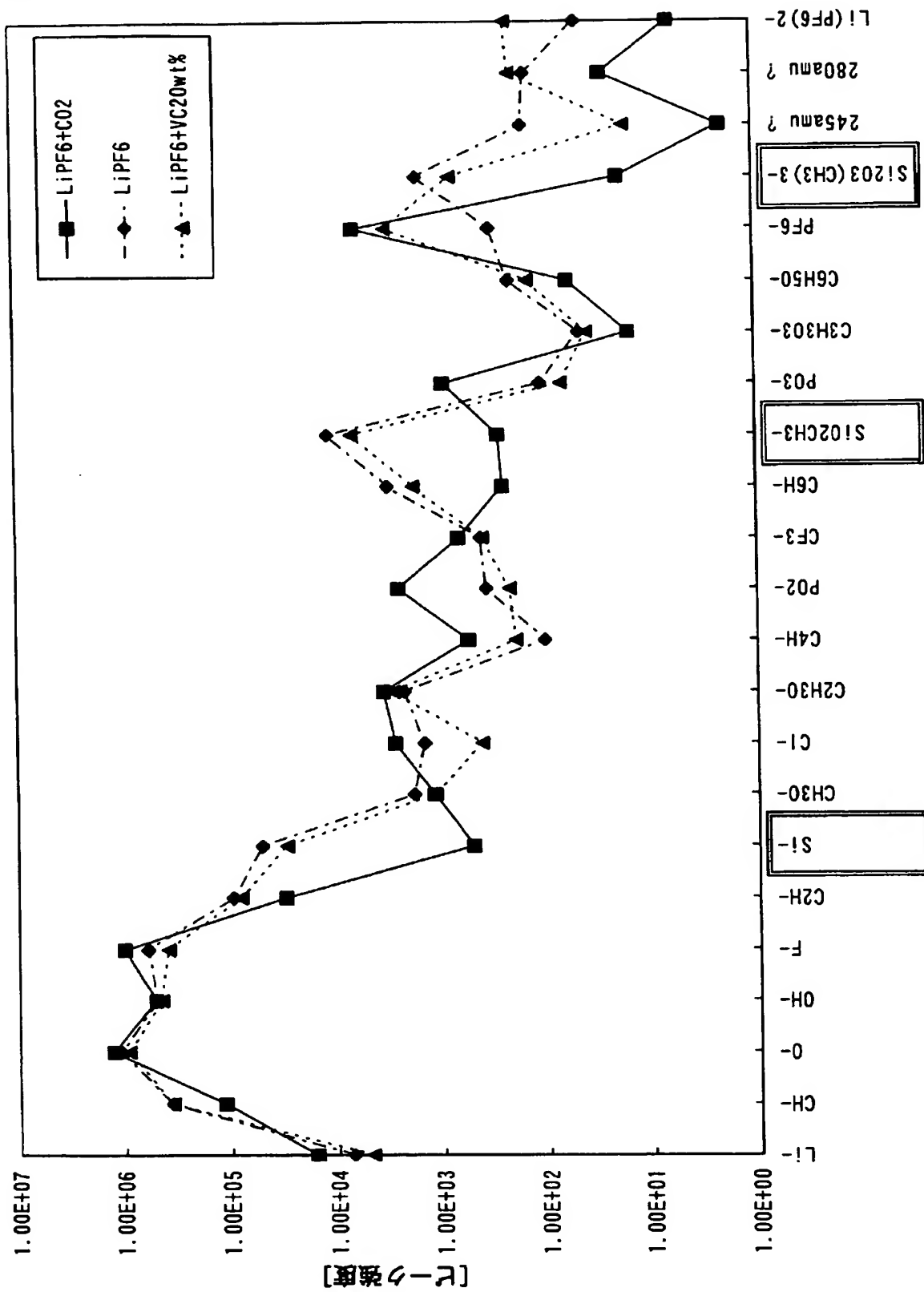
[図2]



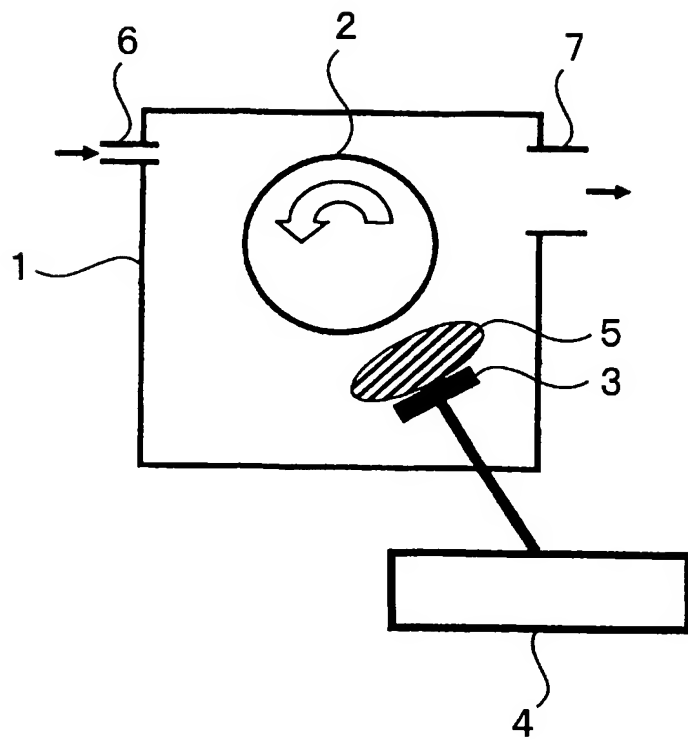
[図3]



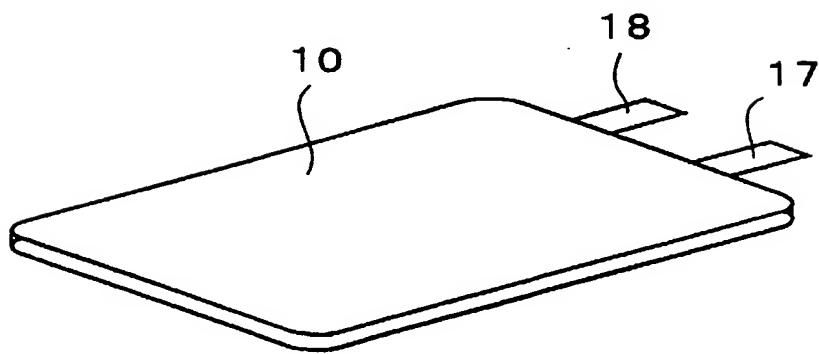
[図4]



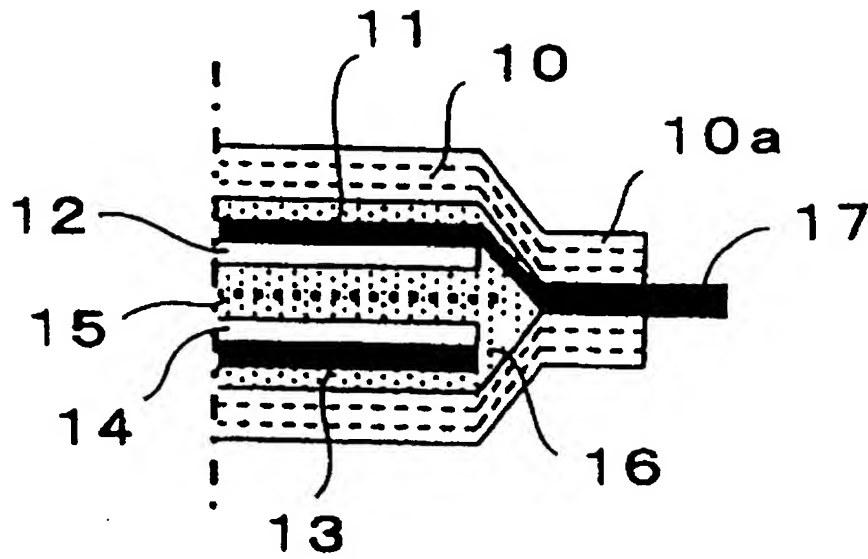
[図5]



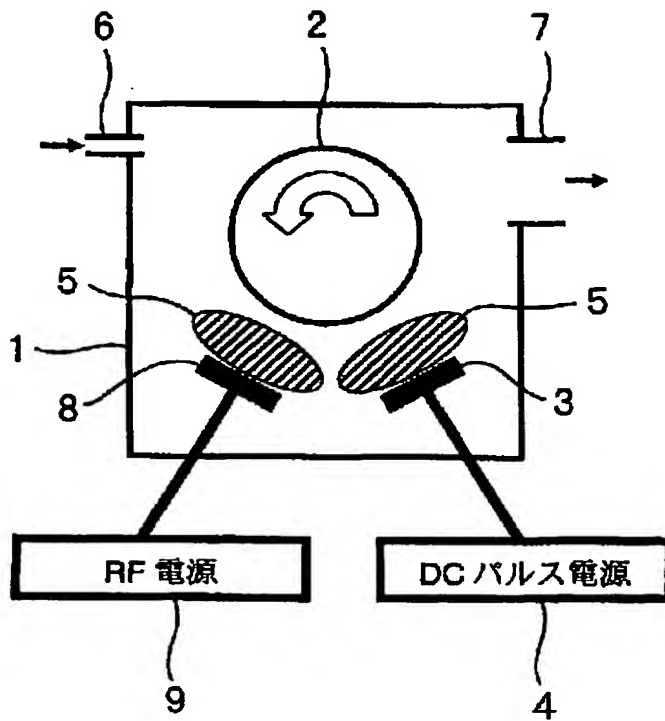
[図6]



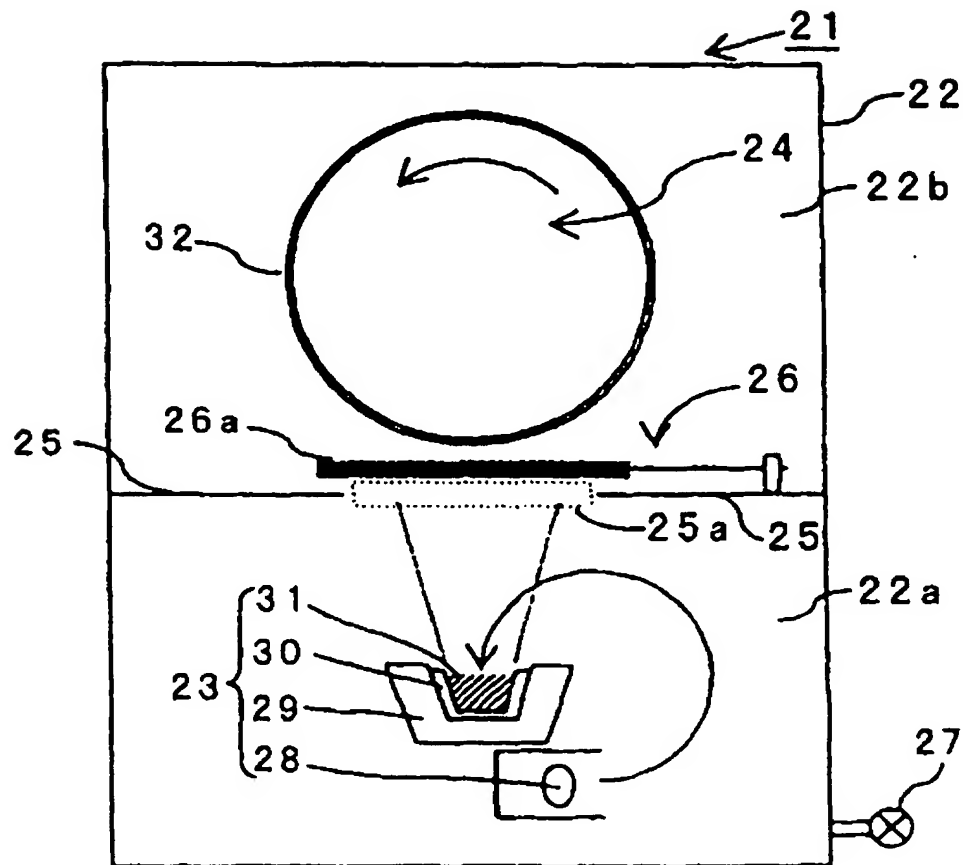
[図7]



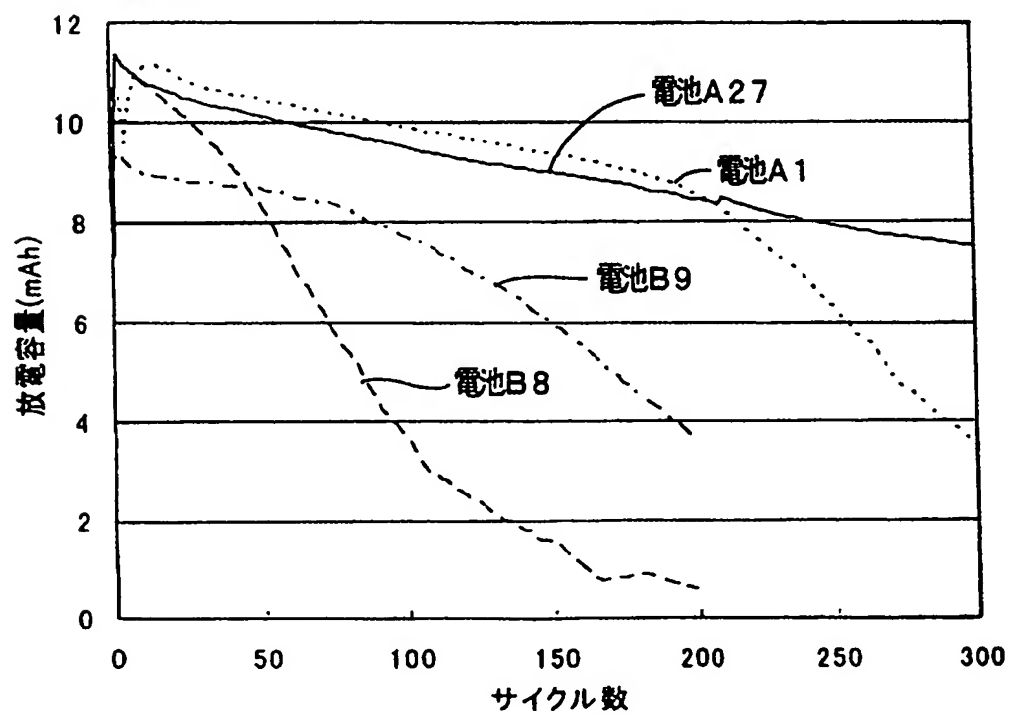
[図8]



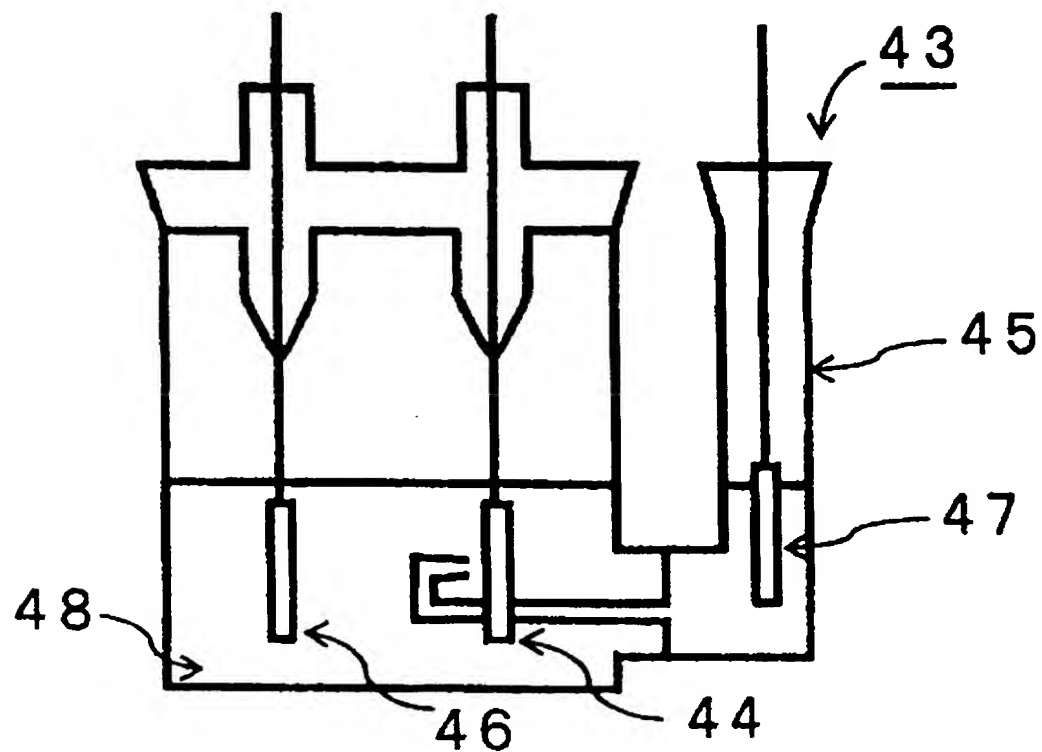
[図9]



[図10]

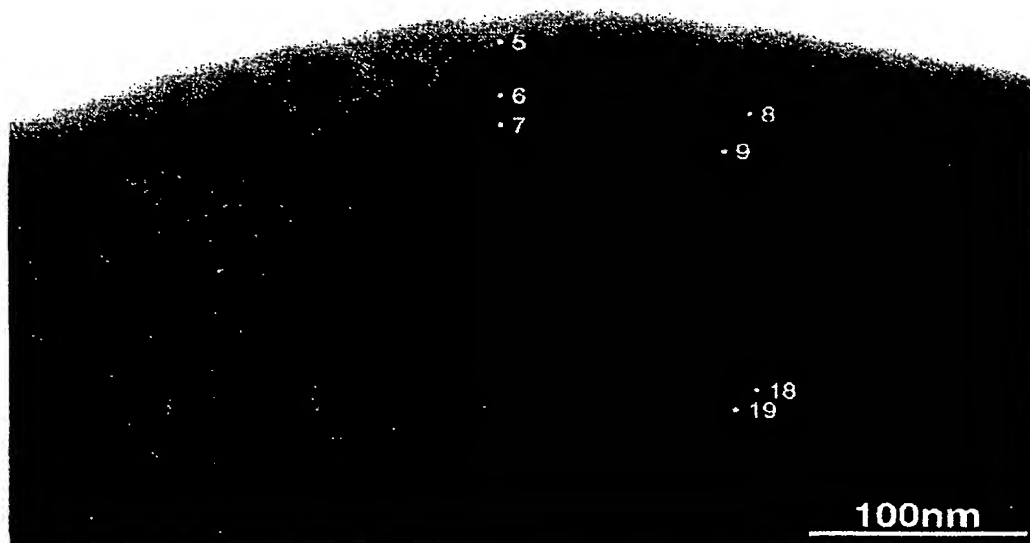


[図11]

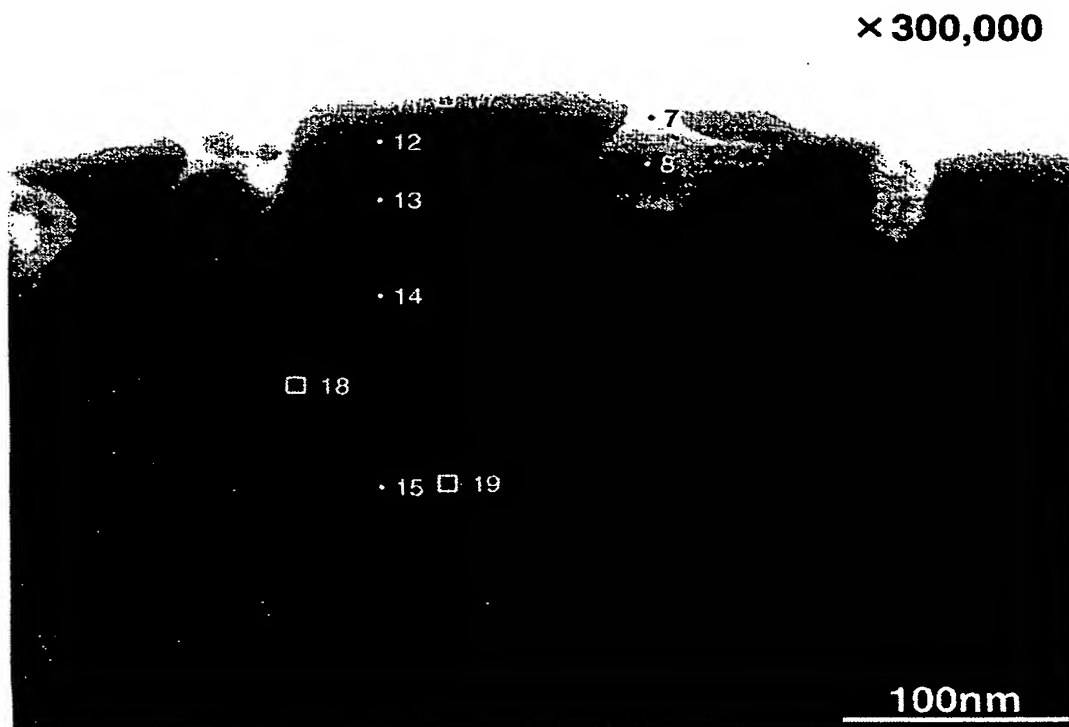


[図12]

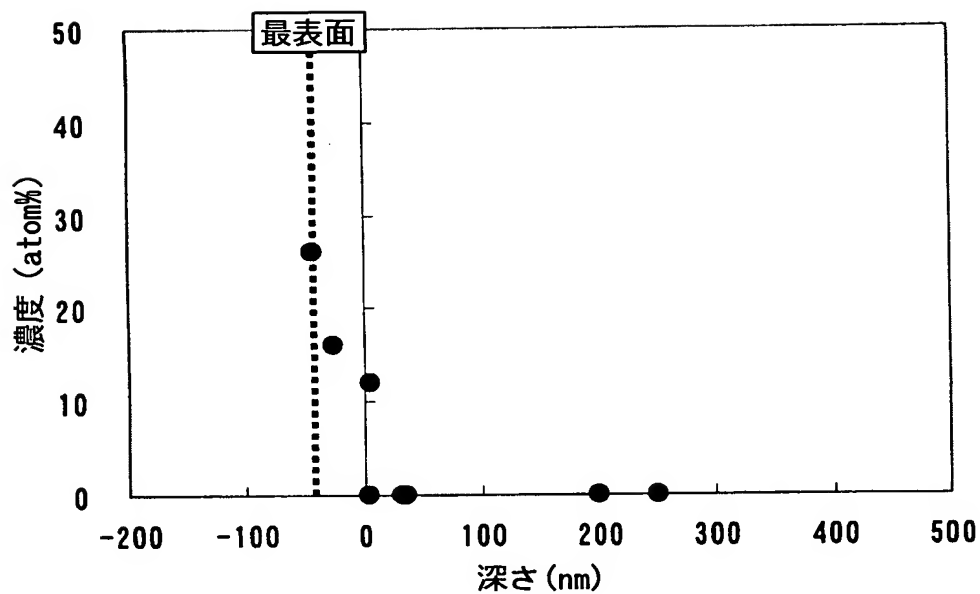
× 300,000



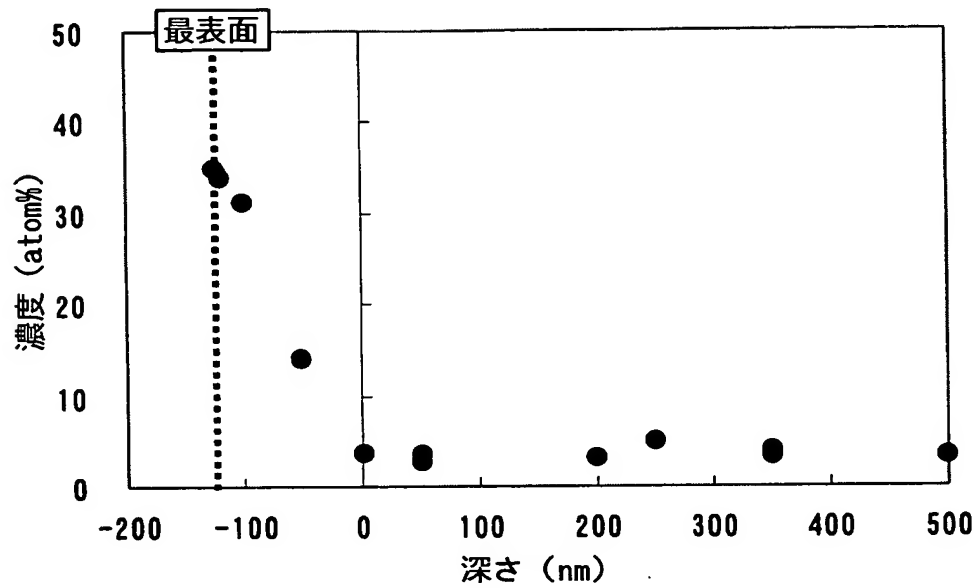
[図13]



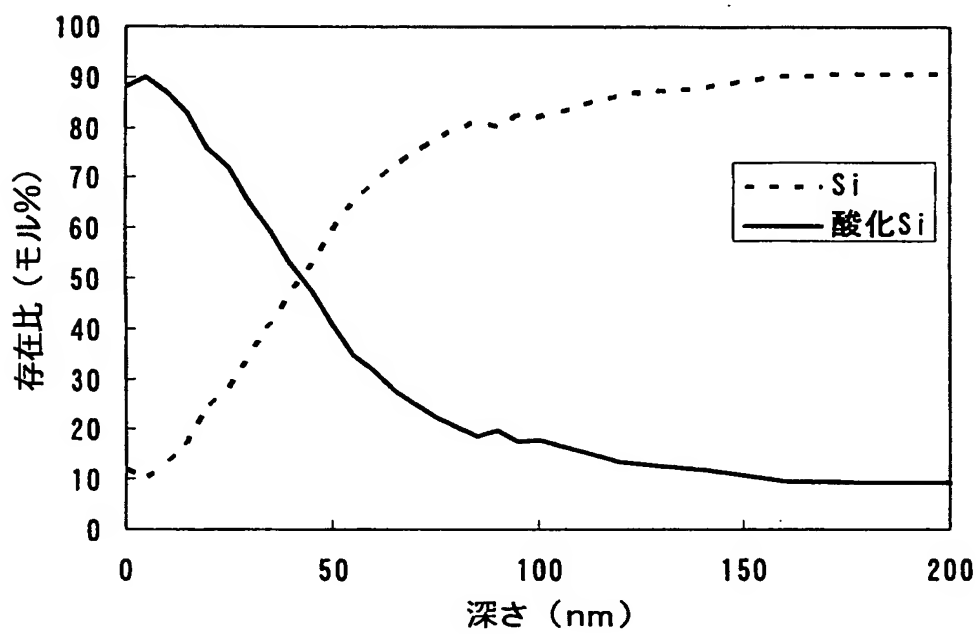
[図14]



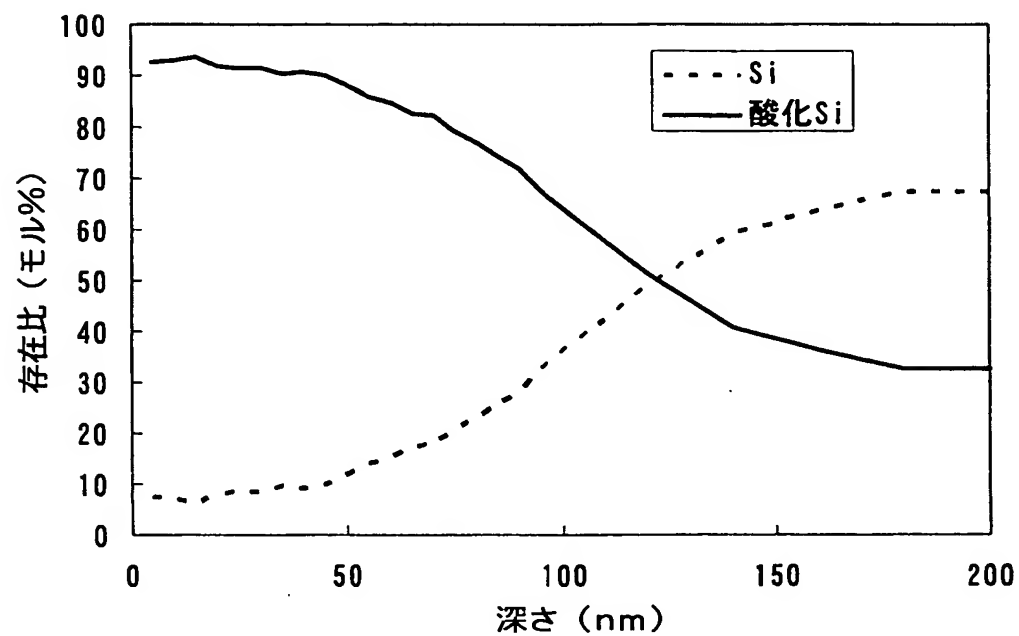
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/007691

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M10/40, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/38, H01M4/64, H01M4/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M10/40, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/38, H01M4/64, H01M4/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-289177 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 04 October, 2002 (04.10.02), Full text (Family: none)	1-28
A	JP 2003-17040 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 17 January, 2003 (17.01.03), Full text (Family: none)	1-28
A	JP 2002-319431 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 31 October, 2002 (31.10.02), Full text & US 2002/192564 A1	1-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 July, 2004 (30.07.04)

Date of mailing of the international search report
17 August, 2004 (17.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007691

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-64246 A (Mitsubishi Electric Corp.), 08 March, 1996 (08.03.96), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-28
A	JP 7-249431 A (Toshiba Corp.), 26 September, 1995 (26.09.95), Claim 1 (Family: none)	1-28
A	JP 7-176323 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 14 July, 1995 (14.07.95), Claim 1 (Family: none)	1-28
A	JP 6-124700 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 06 May, 1994 (06.05.94), Claim 2 (Family: none)	1-28
A	JP 6-150975 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 31 May, 1994 (31.05.94), Claims 1, 2 (Family: none)	1-28
A	JP 10-40958 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 February, 1998 (13.02.98), Claim 1 (Family: none)	1-28

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M10/40, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/38
H01M4/64, H01M4/66

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M10/40, H01M4/02, H01M4/04, H01M4/38
H01M4/64, H01M4/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-289177 A (三洋電機株式会社), 2002. 10. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 2003-17040 A (三洋電機株式会社), 2003. 01. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 2002-319431 A (三洋電機株式会社), 2002. 10. 31, 全文 & US 2002/192564 A1	1-28

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 07. 2004

国際調査報告の発送日

17. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 孔一

4X 3132

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-64246 A (三洋電機株式会社) , 1996. 03. 08, 請求項 1 - 3 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 7-249431 A (株式会社東芝) , 1995. 09. 26, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 7-176323 A (三菱電線工業株式会社) , 1995. 07. 14, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 6-124700 A (松下電器産業株式会社) , 1994. 05. 06, 請求項 2 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 6-150975 A (日本電信電話株式会社) , 1994. 05. 31, 請求項 1, 2 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 10-40958 A (富士写真フイルム株式会社) , 1998. 02. 13, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-28